



# Etude des effets de l'implantation ionique d'azote sur les propriétés du magnésium pur, du cuivre pur et des alliages cuivreux

Matthieu Cavellier

## ► To cite this version:

Matthieu Cavellier. Etude des effets de l'implantation ionique d'azote sur les propriétés du magnésium pur, du cuivre pur et des alliages cuivreux. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. INSA de Rennes, 2012. Français. NNT : . tel-00968830

**HAL Id: tel-00968830**

**<https://theses.hal.science/tel-00968830>**

Submitted on 1 Apr 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE INSA Rennes**  
*sous le sceau de l'Université européenne de  
Bretagne*

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'INSA DE RENNES**  
*Spécialité : Sciences des matériaux*

présentée par

**Matthieu Cavellier**

**ECOLE DOCTORALE : Sciences de la matière**

**LABORATOIRE : Sciences Chimiques de Rennes /  
Chimie-Métallurgie**

**Soutenance réalisée le 09.07.2012**  
devant le jury composé de :

**Eric Le Bourhis**

Professeur des Universités, Université de Poitiers / Rapporteur

**Laurent Maunoury**

Ingénieur de recherche, GANIL, Caen / Rapporteur

**Pascal Paillard**

Professeur des Universités, Polytech'Nantes / Examineur

**Sylvain Faure**

Ingénieur de recherche, ENS Cachan, Antenne de Bretagne / Examineur

**Denis Busardo**

Docteur de l'université de Caen,

Directeur scientifique, Quertech Ingénierie, Caen / Examineur

**Thierry Gloriant**

Professeur des Universités, INSA de Rennes / Directeur de thèse

Etude des effets de  
l'implantation ionique  
d'azote sur les propriétés  
du magnésium pur,  
du cuivre pur  
et des alliages cuivreux

# Etude des effets de l'implantation ionique d'azote sur les propriétés du magnésium pur, du cuivre pur et des alliages cuivreux

Matthieu Cavellier



**Quertech** *Ingénierie*





# Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire SCR/CM de l'INSA de Rennes (UMR CNRS 6226), ainsi qu'au sein de la société Quertech Ingénierie située à Caen. Je tiens donc à remercier Messieurs Alain JIGOREL et M'Hamed DRISSI, respectivement ex-Directeur et Directeur de l'INSA de Rennes, ainsi que Frédéric GUERNALEC, Président Directeur Général de Quertech Ingénierie pour m'avoir accueilli au sein de leur établissement et entreprise.

Je remercie également Laurent MAUNOURY et Eric LE BOURHIS pour avoir accepté de rapporter mon manuscrit, ainsi que Pascal PAILLARD et Sylvain FAURE pour avoir fait partie de mon jury de thèse. De plus, je remercie chaleureusement Denis BUSARDO, Directeur Scientifique de Quertech Ingénierie, qui a, grâce à ses conseils, permis que ces travaux acquièrent une dimension industrielle, et qui a également fait partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier spécialement mon Directeur de thèse Thierry GLORANT, qui, lorsque je l'ai appelé pour lui proposer de m'accueillir au sein de l'équipe chimie-métallurgie dans le cadre d'une thèse CIFRE, a tout de suite accepté (il faut croire qu'il n'avait pas un trop mauvais souvenir du temps où j'assistais à ses cours comme élève-ingénieur).

Au cours de ces trois années et quelques, ses connaissances et ses conseils ont été précieux.

Je lui suis également très reconnaissant car il a toujours pu m'accorder du temps lorsque j'en avais besoin, et il a d'autant plus de mérite que la réciprocité n'était pas toujours le cas.

Mes remerciements vont également à toute l'équipe SCR/CM pour leur soutien et pour les agréables moments passés en leur compagnie : Doina GORDIN, Philippe CASTANY, Isabelle THIBON, Sandrine GEFFROY, Marilyne CORNEN, Annie GUILLOU, Henri FRANCILLETTE, Emmanuel BERTRAND, Magali BESSE, Andry RAMAROLAHY, Cécile FIZANNE, Nadine BRIE, et bien sûr Denis LAILLE, qui a réalisé toutes les images AFM de cette thèse.

Un merci particulier pour mes compagnons de CIFRE, avec qui j'ai partagé de longues discussions (scientifiques ou pas) et qui m'ont soutenu lorsque j'en avais besoin : Christophe PIERRET et Valérie CHANE-PANE.

Je tiens également à remercier mes anciens collègues de Quertech (non, ne me dites rien, je sais que vous êtes tristes depuis mon départ), pour leur bonne humeur et les nombreux échanges que nous avons eus : Fabien BARBOTTIN, Grégoire BOUDET, Gilles GASQUET, Alexandre ICHE, Hervé LE GUELLEC, Guillaume LESCALIE, Marine MIDY, Laurent

SALLES, Laurent MAUNOURY (encore lui? Mais il est omniprésent!), Régis THOMAS et tous ceux que j'oublie...

Merci plus particulièrement à Pierre SALOU et Gabriel JAMET, qui m'ont aidé pour certains de mes travaux, ainsi qu'à Jean-Marc LECLERE grâce à qui le dispositif permettant le recuit de diffusion a pu être réalisé.

Je remercie également les personnes suivantes, car sans leur aide, ces travaux n'auraient pas été complets :

- Daniel HOECHE de l'Institut de Recherche sur les Matériaux de Geesthacht en Allemagne (analyses XPS),
- Thomas DELHAYE de l'Université de Rennes 1 (analyses nano-SIMS),
- Isabelle PERON et Francis GOUTTEFANGEAS du CMEBA (MEB, EBSD et EDX)
- André PERRIN de l'Université de Rennes 1 (DRX rasants)
- Thierry GUIZOUARN de l'Université de Rennes 1 (il a perdu du temps pour faire des mesures de conductivité qui, au final, ne sont même pas présentées dans ce manuscrit... Et c'est pourquoi il mérite d'être remercié encore plus !)

Je tiens à remercier tout particulièrement Gérard VAILLANT pour son soutien au cours de mes études. Il y a quelques années, il a su me défendre contre ceux qui pensaient que je n'avais pas ma place à l'INSA, et aujourd'hui, au travers de ces travaux, nous leur prouvons que le succès peut également sourire à tous ceux qui ont refusé de se soumettre à la pensée unique.

Merci à M. MOYSAN, professeur au Lycée René Cassin de Montfort-sur-Meu, grâce à qui j'ai découvert que la Physique était une discipline infiniment passionnante et faite pour moi.

Cette thèse n'existerait sans doute pas sans l'œuvre cinématographique de Robert Zemeckis, qui est à l'origine de ma passion pour les sciences. Donc, bien qu'il ne soit même pas au courant de l'existence de cette thèse : merci d'avoir fait rêver toute une génération de scientifiques !

Cela pourra paraître farfelu à certains, mais je tiens à m'excuser auprès de notre planète pour les tonnes de CO<sub>2</sub> que j'ai rejetées durant ces trois années en parcourant 120 000 km (environ) entre mon domicile, l'INSA de Rennes, et Quertech Ingénierie.

Un merci sans fin à ma tante Françoise pour sa gentillesse et son accueil.

Merci à mes parents, qui m'ont toujours soutenu dans mes choix, et qui m'ont appris à ne jamais baisser les bras. Ca y est, vous pourrez enfin dire à tout le monde que j'ai fini mes études...

Enfin, merci à Sandra qui a supporté cette vie de fou pendant plus de trois ans, qui m'a soutenu, encouragé ou apaisé lorsque j'en avais besoin, et qui a dû subir une très longue quatrième année de rédaction. Sans son aide, ce travail n'aurait jamais abouti.



*It is very nice to be right sometimes...*

***Peter Higgs***



# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre 1 : Bibliographie et contexte industriel de l'étude.....</b>	<b>7</b>
<b>Introduction.....</b>	9
<b>1.1 Matériaux étudiés.....</b>	9
1.1.1 Le cuivre et les alliages cuivreux.....	9
1.1.2 Le magnésium.....	14
<b>1.2 L'implantation ionique.....</b>	16
1.2.1 Principe de l'implantation ionique.....	16
1.2.2 Procédés d'implantation.....	18
1.2.3 Effets de l'implantation ionique.....	20
<b>1.3 L'implantation ionique dans les alliages cuivreux et le magnésium.....</b>	23
1.3.1 Alliages cuivreux.....	23
1.3.2 Magnésium.....	28
<b>1.4 Exemple de problématique industrielle : l'inter-diffusion cuivre-zinc lors du soudage résistif.....</b>	29
1.4.1 Description du soudage résistif.....	29
1.4.2 Phénomène de diffusion inter-métallique.....	32
<b>Conclusion.....</b>	35
<b>Références bibliographiques du chapitre 1.....</b>	37
<b>Chapitre 2 : Techniques expérimentales.....</b>	<b>45</b>
<b>2.1 Le procédé d'implantation ionique développé par Quertech Ingénierie.....</b>	47
2.1.1 Principe de fonctionnement.....	47
2.1.2 Paramètres d'implantation.....	51
2.1.3 Simulation de l'implantation réalisée.....	51
<b>2.2 Préparation des échantillons.....</b>	53
<b>2.3 Caractérisations microstructurales.....</b>	54
2.3.1 Microscopie optique.....	54
2.3.2 Microscopie à force atomique.....	54
2.3.3 Diffraction des rayons X en incidence rasante.....	55
2.3.4 Microscopie électronique à balayage et diffraction des électrons rétrodiffusés.....	56
<b>2.4 Caractérisation des propriétés mécaniques.....</b>	59
2.4.1 Nanoindentation.....	59
2.4.2 Analyse des propriétés tribologiques.....	64
<i>a) Analyse du coefficient de frottement et de la résistance à l'usure abrasive.....</i>	64
<i>b) Analyse du taux d'usure.....</i>	68



<b>2.5 Analyses physico-chimiques.....</b>	<b>70</b>
2.5.1 Spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X.....	70
2.5.2 Spectroscopie de photoélectrons X.....	71
2.5.3 Spectroscopie de masse d'ions secondaires.....	73
2.5.4 Méthodes de mesures électrochimiques.....	74
a) Voltampérométrie.....	76
b) Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	79
2.5.5 Méthode d'analyse du processus de diffusion.....	81
<b>Références bibliographiques du chapitre 2.....</b>	<b>83</b>

## **Chapitre 3 : Etude préliminaire du magnésium et du cuivre pur traités par implantation ionique d'azote..... 85**

<b>Introduction.....</b>	<b>87</b>
<b>3.1 Analyse métallographique des matériaux avant implantation.....</b>	<b>88</b>
<b>3.2 Analyse des effets de l'implantation ionique sur la microstructure et la dureté superficielle.....</b>	<b>89</b>
3.2.1 DRX en incidence rasante.....	89
3.2.2 Spectroscopie de photoélectrons X.....	91
3.2.3 Nano-indentation.....	93
<b>Conclusion.....</b>	<b>95</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre 3.....</b>	<b>97</b>

## **Chapitre 4 : Caractérisation avancée du cuivre et des alliages cuivreux traités par implantation ionique d'azote ..... 99**

<b>Introduction.....</b>	<b>101</b>
<b>4.1 Analyse des alliages cuivreux avant implantation.....</b>	<b>102</b>
4.1.1 Analyse métallographique.....	102
4.1.2 Contrôle de la composition chimique.....	103
a) Analyse du cuivre.....	103
b) Analyse du laiton.....	103
c) Analyse du bronze.....	104
<b>4.2 Analyse des effets de l'implantation ionique sur la topographie, la composition et la microstructure.....</b>	<b>106</b>
4.2.1 Analyse topographique par microscopie à force atomique.....	106
4.2.2 Spectroscopie de masse d'ions secondaires.....	110
4.2.3 Diffraction des rayons X en incidence rasante.....	115
a) Résultats obtenus sur le laiton.....	115
b) Résultats obtenus sur le bronze.....	115
4.2.4 Spectroscopie de photoélectrons X.....	117
a) Résultats obtenus sur le laiton.....	117
b) Résultats obtenus sur le bronze.....	117
4.2.5 Diffraction des électrons rétrodiffusés.....	118

<b>Conclusion.....</b>	<b>120</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre 4.....</b>	<b>121</b>
 <b>Chapitre 5 : Analyse des effets de l'implantation ionique d'azote sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du cuivre et de ses alliages.....</b>	 <b>123</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>125</b>
<b>5.1 Analyse des effets de l'implantation ionique sur les propriétés mécaniques....</b>	<b>126</b>
5.1.1 Résultats obtenus en nano-indentation.....	126
<i>a) Résultats de nano-indentation obtenus sur le cuivre.....</i>	<i>127</i>
<i>b) Résultats de nano-indentation obtenus sur le laiton.....</i>	<i>129</i>
<i>c) Résultats de nano-indentation obtenus sur le bronze.....</i>	<i>130</i>
5.1.2 Résultats tribologiques.....	132
<i>a) Résultats tribologiques obtenus sur le cuivre.....</i>	<i>132</i>
<i>b) Résultats tribologiques obtenus sur le laiton.....</i>	<i>136</i>
<i>c) Résultats tribologiques obtenus sur le bronze.....</i>	<i>142</i>
<b>5.2 Analyse des effets de l'implantation ionique sur les propriétés physico-chimiques.....</b>	<b>146</b>
5.2.1 Etude de la résistance à la corrosion par voltampérométrie.....	146
<i>a) Résultats obtenus sur le laiton.....</i>	<i>147</i>
<i>b) Résultats obtenus sur le cuivre.....</i>	<i>150</i>
5.2.2 Etude de la résistance à la corrosion par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	153
<i>a) Résultats obtenus sur le laiton.....</i>	<i>153</i>
<i>b) Résultats obtenus sur le cuivre.....</i>	<i>156</i>
5.2.3 Mise en évidence de la formation d'une barrière de diffusion par implantation ionique d'azote dans le cuivre.....	157
<b>Conclusion.....</b>	<b>160</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre 5.....</b>	<b>163</b>
 <b>Conclusion générale.....</b>	 <b>165</b>
 <b>Liste des acronymes utilisés.....</b>	 <b>167</b>
 <b>Annexes.....</b>	 <b>169</b>



# Introduction générale

L'implantation ionique est une technique bien connue pour modifier les propriétés des matériaux. Conçus initialement pour doper les semi-conducteurs, les implantateurs sont rapidement détournés de leur utilisation initiale par les métallurgistes qui envisagent alors l'implantation ionique comme un nouveau traitement de surface. Cependant, la taille et la complexité des implantateurs ne favorisent pas leur industrialisation à grande échelle, et la majorité des métallurgistes préfère la facilité de mise en œuvre des traitements de surface conventionnels.

Conscients de l'opportunité que représenterait un équipement d'implantation ionique compact et facilement industrialisable, les fondateurs de Quertech Ingénierie développent en 2004 un implantateur miniaturisé, répondant ainsi aux besoins industriels.

Après avoir démontré tout le potentiel de ce micro-implanteur en nitrurant de l'aluminium, Quertech Ingénierie prouve sur de nombreux autres métaux (titane, aciers, or...) que l'implantation ionique a un très bel avenir industriel. En raison de l'utilisation croissante du magnésium, ainsi que de la grande utilisation du cuivre et des alliages cuivreux dans le monde industriel, il était essentiel que Quertech Ingénierie évalue le potentiel de l'implantation ionique d'azote sur ces matériaux.

C'est dans ce contexte que les travaux de cette thèse CIFRE ont été menés, au travers d'une collaboration entre le laboratoire SCR/CM de l'INSA de RENNES et Quertech Ingénierie.

Les objectifs principaux de ces travaux consistent:

- d'une part, à évaluer dans quelle mesure l'implantation ionique d'azote via le procédé développé par Quertech Ingénierie permet d'améliorer les propriétés du magnésium pur, du cuivre pur et des alliages cuivreux,
- d'autre part, à identifier pour différentes propriétés, les doses d'azote optimales qui permettent d'obtenir les améliorations les plus significatives.

Après une présentation de l'état de l'art et d'un exemple de problématique industrielle (chapitre 1), les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ces travaux seront détaillées (chapitre 2).

Les résultats obtenus au cours de cette étude seront ensuite exposés dans les trois chapitres suivants :

Tout d'abord, nous présenterons les résultats d'une première étude comparative entre les effets de l'implantation d'azote sur le cuivre pur et le magnésium pur (chapitre 3).

Ensuite, nous exposerons les résultats d'une caractérisation physico-chimique et structurale plus avancée sur du cuivre, du laiton et du bronze implantés (chapitre 4).

Enfin, nous présenterons les effets de l'implantation ionique d'azote sur les propriétés mécaniques (frottement, usure, dureté) et physico-chimiques (résistance à la corrosion, diffusion) du cuivre, du laiton et du bronze implantés à différentes doses (chapitre 5).

# **Chapitre 1**

## **Bibliographie et contexte industriel de l'étude**





## **Introduction**

Dans ce premier chapitre, nous aborderons tous les concepts nécessaires à la compréhension des travaux de cette thèse.

Ainsi, dans un premier temps, une présentation des principales propriétés du cuivre, des alliages cuivreux, et du magnésium sera faite.

L'implantation ionique et ses effets sur les matériaux seront ensuite présentés en s'appuyant sur une étude bibliographique.

Puis, les études précédemment menées sur l'implantation ionique dans le cuivre, les alliages cuivreux, et le magnésium seront détaillées.

Enfin, un exemple de problématique industrielle parmi ceux traités dans le cadre de cette thèse CIFRE sera présenté : l'inter-diffusion cuivre-zinc survenant au cours du procédé de soudage résistif.

## **1.1 Matériaux étudiés**

### **1.1.1 Le cuivre et les alliages cuivreux**

Le cuivre, élément numéro 29 du tableau périodique, est le tout premier métal ayant été utilisé par l'Homme. Les premières traces de son utilisation datent de 8700 ans avant J.-C. Cette époque, qui correspond au développement de la métallurgie, marque le début de l'âge de cuivre et la fin de la période néolithique. La découverte des techniques de fusion des métaux permettra l'apparition des premiers objets en bronze, qui est un alliage de cuivre et d'étain. Cette révolution marquera, avec l'apparition de l'écriture, la fin de la préhistoire (aux alentours de 3300 av. J.-C.).

De nos jours, le cuivre et ses alliages nous entourent et nous les utilisons quotidiennement sans forcément nous en rendre compte. La combinaison de leurs propriétés, telles que : conductivité électrique et thermique, résistance mécanique, résistance à la corrosion, propriétés antimicrobiennes, ductilité et usinabilité font des alliages cuivreux des matériaux de choix pour de nombreuses applications. Afin de modifier les propriétés du cuivre pur, des éléments sont ajoutés à celui-ci afin d'obtenir des alliages répondant aux besoins spécifiques de chaque application (Tableau 1.1).

Chaque année, 22 millions de tonnes de cuivre pur sont utilisées (c'est deux fois plus qu'en 1970) et la demande ne cesse de croître [1.1]. L'industrie du bâtiment est le secteur en utilisant la plus grande quantité (Figure 1.1).

Elément(s) d'alliage(s)	Nom de l'alliage obtenu	Exemples d'applications
Al, Fe	Cupro-aluminium	Industrie chimique et alimentaire, construction navale
Zn	Laiton	Mécanique générale, plomberie, connectique
Zn, Ni	Maillechort	Orfèvrerie, pièces de monnaie, instruments de musique
Sn	Bronze à l'étain	Mécanique générale, engrenages, automobile, architecture
Sn, Pb	Bronze au plomb	Mécanique de frottement, paliers, coussinets
Ni	Cupro-nickel	Plomberie, industrie chimique
Be	Bronze au béryllium	Roulements, applications électriques, pétrochimie, pompes
Zr, Cr	Cuivre-zirconium	Electrodes de soudage
Si	Cupro-silicium	Mécanique de frottement, connectique

Tableau 1.1 : Alliages cuivreux et exemples d'applications

Soulignons une particularité essentielle : le cuivre est un matériau qui est recyclable à 100%, c'est-à-dire que le cuivre recyclé a exactement les mêmes propriétés qu'un cuivre n'ayant jamais été recyclé. Ainsi, environ 40% du cuivre utilisé annuellement dans le monde est issu du recyclage. On estime qu'actuellement, 80% du cuivre ayant été produit au cours de l'Humanité est encore utilisé.

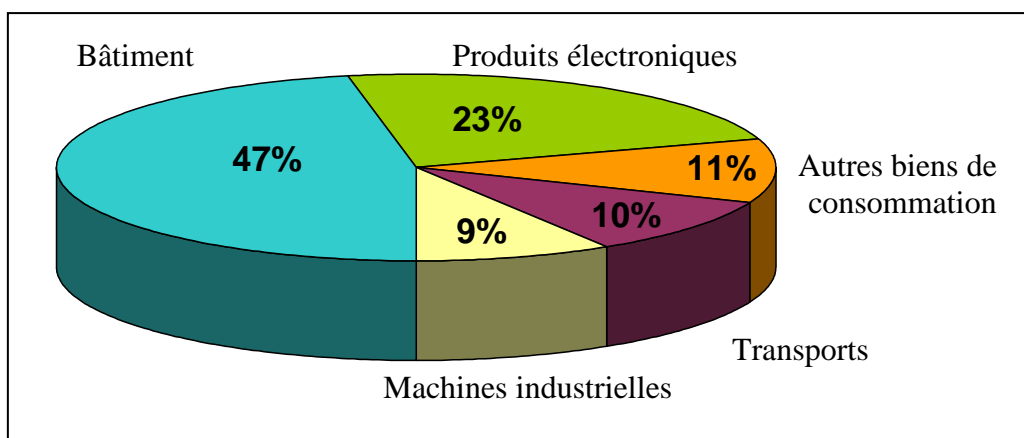


Figure 1.1 : Utilisation des alliages cuivreux par secteur industriel [1.1]

Il existe différentes qualités de cuivre, qui varient selon la quantité d'impureté présentes dans le matériau. Le cuivre le plus couramment utilisé est le cuivre dit "électrolytique" (ou Cu-a1), dont la pureté minimale est de 99,90%. Ses principales caractéristiques sont détaillées dans le tableau 1.2. Le cuivre pur cristallise dans la structure cubique à faces centrées (Figure 1.2).

Numéro atomique	29
Masse atomique	63,547 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique à 20°C	8,92 g.cm <sup>-3</sup>
Réseau cristallin	Cubique faces centrées
Paramètre de maille à 0°C	3,61 Å
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Température de fusion	1083 °C
Température d'ébullition	2578 °C
Capacité thermique massique (ou chaleur massique)	385 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Conductivité thermique à 20°C	390 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Conductivité électrique à l'état recuit à 20°C	100% I.A.C.S.
Résistivité à 20°C	1,7.10 <sup>-8</sup> Ω.m
Module d'Young (E) à l'état recuit à 20°C	120 000 MPa
Coefficient de Poisson (ν)	0,33
Résistance à rupture (Rm) à l'état recuit	230 MPa
Limite élastique à 0,2% (Rp0,2) à l'état recuit	60 MPa
Allongement à l'état recuit	45%
Dureté Vickers à l'état recuit	50 HV

Tableau 1.2 : Propriétés du cuivre pur Cu-a1 [1.2]

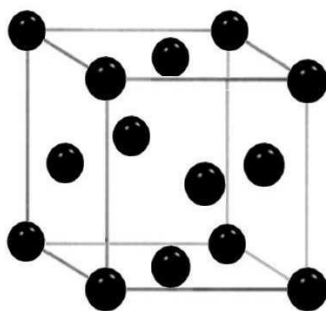


Figure 1.2 : Maille élémentaire du cuivre (réseau cubique à faces centrées)

Les deux alliages cuivreux qui ont été utilisés pour cette étude sont le laiton et le bronze. Le laiton est un alliage cuivreux contenant 5 à 45% massique de zinc. D'autres éléments parmi le plomb, l'étain, le manganèse, l'aluminium, le silicium, le fer et le nickel peuvent être ajoutés en faible proportion afin d'améliorer certaines propriétés du laiton. Les laitons simples (ou binaires) ne contiennent que du cuivre et du zinc. Le diagramme d'équilibre Cu-Zn est présenté Figure 1.3.

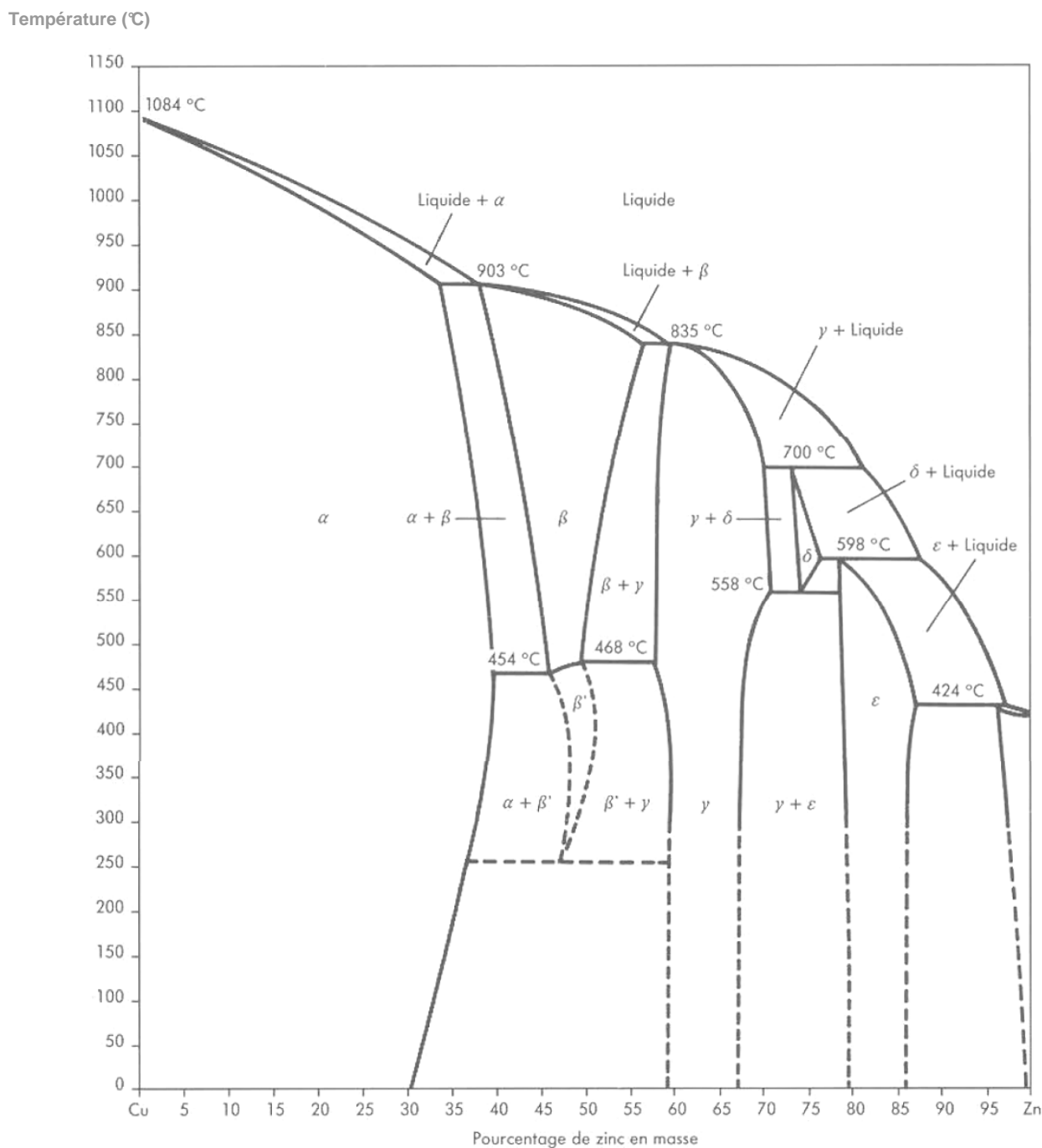


Figure 1.3 : Diagramme d'équilibre Cuivre-Zinc

Le laiton utilisé pour la réalisation des échantillons est un laiton binaire de type ( $\alpha + \beta$ ) contenant également du plomb. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1.3 :

Masse volumique à 20°C	8,45 g.cm <sup>-3</sup>
Température du liquidus	895°C
Capacité thermique massique (ou chaleur massique)	376 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Conductivité thermique à 20°C	117 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Conductivité électrique à 20°C	27% I.A.C.S.
Résistivité à 20°C	6,4.10 <sup>-8</sup> Ω.m
Module d'Young (E) à 20°C	96 000 MPa
Coefficient de Poisson ( $\nu$ )	0,35
Résistance à rupture (Rm)	370 MPa
Limite élastique à 0,2% (Rp <sub>0,2</sub> )	220 MPa
Allongement	22%
Dureté Vickers à l'état recuit	90 HV

Tableau 1.3 : Propriétés du laiton biphasé ( $\alpha + \beta$ )

Le terme “bronze” désigne à l'origine un alliage de cuivre et d'étain (Figure 1.4). Mais à notre époque, ce terme désigne plus généralement un alliage entre le cuivre et tout autre métal qui n'est ni le zinc, ni le nickel. Le matériau que nous avons étudié est un bronze biphasé contenant un mélange de la phase  $\alpha$  et de l'eutectoïde ( $\alpha + \delta$ ). Il contient 8,5% massique d'étain, ainsi que du zinc et du plomb. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1.4 :

Masse volumique à 20°C	8,8 g.cm <sup>-3</sup>
Température du liquidus	1020°C
Capacité thermique massique (ou chaleur massique)	376 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Conductivité thermique à 20°C	59 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Conductivité électrique à 20°C	12% I.A.C.S.
Résistivité à 20°C	14,4.10 <sup>-8</sup> Ω.m
Module d'Young (E) à 20°C	100 000 MPa
Coefficient de Poisson ( $\nu$ )	0,35
Résistance à rupture (Rm)	220 MPa
Limite élastique à 0,2% (Rp <sub>0,2</sub> )	100 MPa
Allongement	12%
Dureté Vickers à l'état recuit	110 HV

Tableau 1.4 : Propriétés du bronze biphasé  $\alpha + (\alpha + \delta)$

Température (°C)

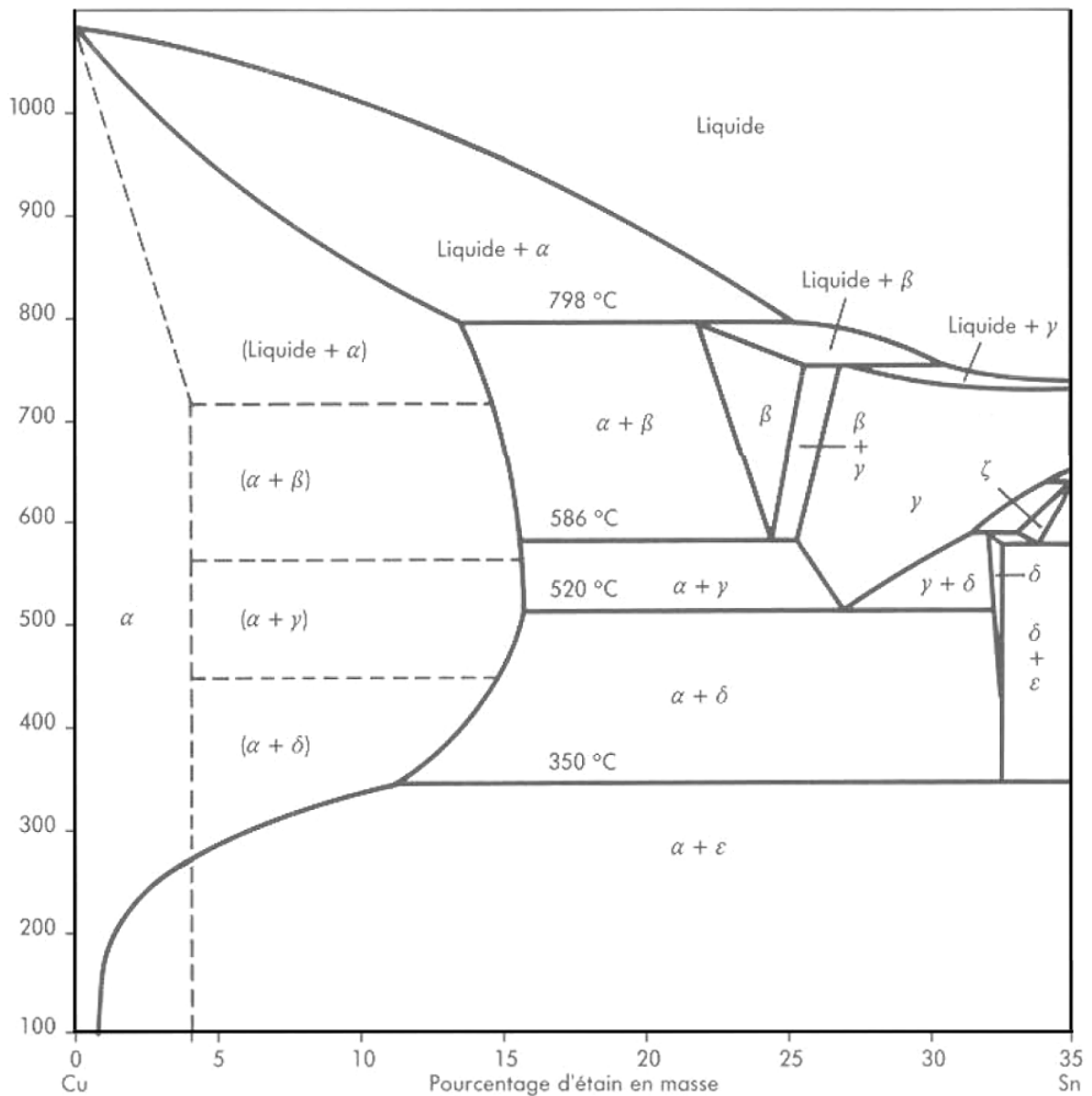


Figure 1.4 : Diagramme d'équilibre Cuivre-Etain

### 1.1.2 Le magnésium

La découverte du magnésium est très récente, puisqu'elle date de 1809. Il faut attendre la fin du 19<sup>e</sup> siècle pour que ce métal soit produit industriellement. En 1900, la production mondiale franchit le seuil des 10 tonnes, principalement pour des applications en chimie-métallurgie et en pyrotechnie. En raison de ses bonnes caractéristiques mécaniques et de sa très faible densité, le magnésium est rapidement utilisé dans l'aéronautique. Cependant, à cause de sa

faible résistance à la corrosion et sa forte réactivité (il s'enflamme très facilement lorsqu'il est sous forme de poudre ou de copeaux), le magnésium est rarement utilisé pur, mais allié à de l'aluminium ou du zirconium afin de pouvoir l'utiliser dans de nombreux autres secteurs.

Depuis quelques années, les alliages de magnésium sont de plus en plus utilisés car leur faible densité en font des matériaux de choix pour l'industrie des transports (où chaque gramme gagné entraîne une économie de carburant et une réduction des rejets de CO<sub>2</sub>). De plus, grâce aux progrès faits en métallurgie et dans les méthodes de traitement de surface, il a été possible d'améliorer la résistance à la corrosion.

Soulignons que les ressources en magnésium sont très abondantes, car c'est le 5<sup>e</sup> métal le plus abondant sur notre planète.

Détail anecdotique: le magnésium est un élément nécessaire à chacune des cellules de notre corps, et contrairement aux idées reçues, ça n'est pas le cacao qui est l'aliment en contenant le plus, mais les fruits de mer.

Cette étude a été réalisée sur du magnésium pur, dont les principales caractéristiques sont détaillées dans le tableau 1.5.

Numéro atomique	12
Masse atomique	24,305 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique à 20°C	1,738 g.cm <sup>-3</sup>
Réseau cristallin	Hexagonal
Paramètres de maille à 0°C	a = 3,21 Å ; c = 5,21 Å
Configuration électronique	[Ne] 3s <sup>2</sup>
Température de fusion	650 °C
Température d'ébullition	1090 °C
Capacité thermique massique (ou chaleur massique)	1825 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Conductivité thermique à 20°C	156 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Module d'Young (E) à 20°C	45 000 MPa
Coefficient de Poisson (ν)	0,34
Résistance à rupture (Rm)	60 MPa
Allongement	15%
Dureté Vickers	45 HV

Tableau 1.5 : Propriétés du magnésium pur



## 1.2 L'implantation ionique

### 1.2.1 Principe de l'implantation ionique

L'implantation ionique est un procédé inventé à la fin des années 1940 par William Shockley. Cette technique consiste à implanter des ions dans un matériau cible afin de modifier ses propriétés. Initialement développée pour doper les semi-conducteurs, c'est au cours des années 1970 que l'implantation ionique a été détournée de son utilisation initiale pour améliorer les propriétés des métaux et des polymères.

Le principal intérêt de cette technique est qu'elle permet de s'affranchir des lois de la thermodynamique et de former de nouvelles phases métastables qu'il aurait été impossible de former par les moyens de traitement de surfaces conventionnels. Ces nouvelles phases induisent une modification des propriétés du matériau implanté. Ainsi, il est possible d'augmenter la résistance à la corrosion, de réduire le coefficient de frottement ou d'augmenter la dureté et la résistance à l'usure d'un matériau. En raison du grand nombre de nouvelles propriétés qu'il est potentiellement possible d'obtenir, l'industrie nucléaire et l'aéronautique ont été les premiers secteurs à s'être intéressé à cette technologie. Actuellement, de nombreux autres secteurs y ont recours pour améliorer leurs produits : biomédical, outillage, automobile...

Les principales étapes du procédé d'implantation ionique sont :

- **L'ionisation** : l'élément à implanter est introduit (généralement sous forme gazeuse) dans une chambre d'ionisation. La technique la plus répandue pour ioniser le gaz consiste à émettre des électrons grâce à un filament. Ceux-ci vont entrer en collision avec les atomes du gaz et les ioniser, ce qui créera un plasma, c'est-à-dire un gaz ionisé électriquement neutre et constitué de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons. Le plasma obtenu peut, dans certains cas, être confiné magnétiquement à l'aide d'aimants permanents ou d'électro-aimants.

- **L'extraction et l'accélération** : un champ électrique permet d'extraire les ions de la source et de les accélérer vers le matériau cible. La majorité des implantateurs utilisent également un séparateur de masse afin de sélectionner un seul type d'ion à implanter.

- **L'implantation** : les ions pénètrent le matériau cible et perdent progressivement leur énergie cinétique jusqu'à immobilisation. Cette implantation va induire des modifications structurales dans le matériau cible, ce qui va modifier les propriétés de celui-ci.

Lors de l'implantation, différentes interactions entre les ions implantés et le matériau cible ont lieu (Figure 1.5). Au début de leur parcours dans le matériau cible, les ions implantés, en raison de leur énergie cinétique élevée, vont avoir une trajectoire quasiment rectiligne. Ils

vont perdre progressivement de l'énergie en interagissant avec les électrons du matériau cible (on parle alors de collisions inélastiques). Une fois que les ions implantés ont perdu la majeure partie de leur énergie et de leur vitesse, ceux-ci vont alors interagir avec les atomes par collisions élastiques. Dans ce cas, le ralentissement des ions implantés est très important et ceux-ci changent de trajectoire à chaque collision. Lors du choc entre un ion implanté et un atome du matériau cible, l'atome se déplace et peut à son tour entrer en collision avec d'autres atomes (sous réserve que l'ion implanté ait transmis suffisamment d'énergie à cet atome). On parle alors d'un phénomène de cascade. Selon le champ électrique appliqué lors de l'accélération des ions, ceux-ci vont s'implanter plus ou moins profondément dans le matériau, avec une concentration en profondeur qui suit une distribution Gaussienne centrée autour d'une distance de parcours moyen  $R_p$  (Projected Range).

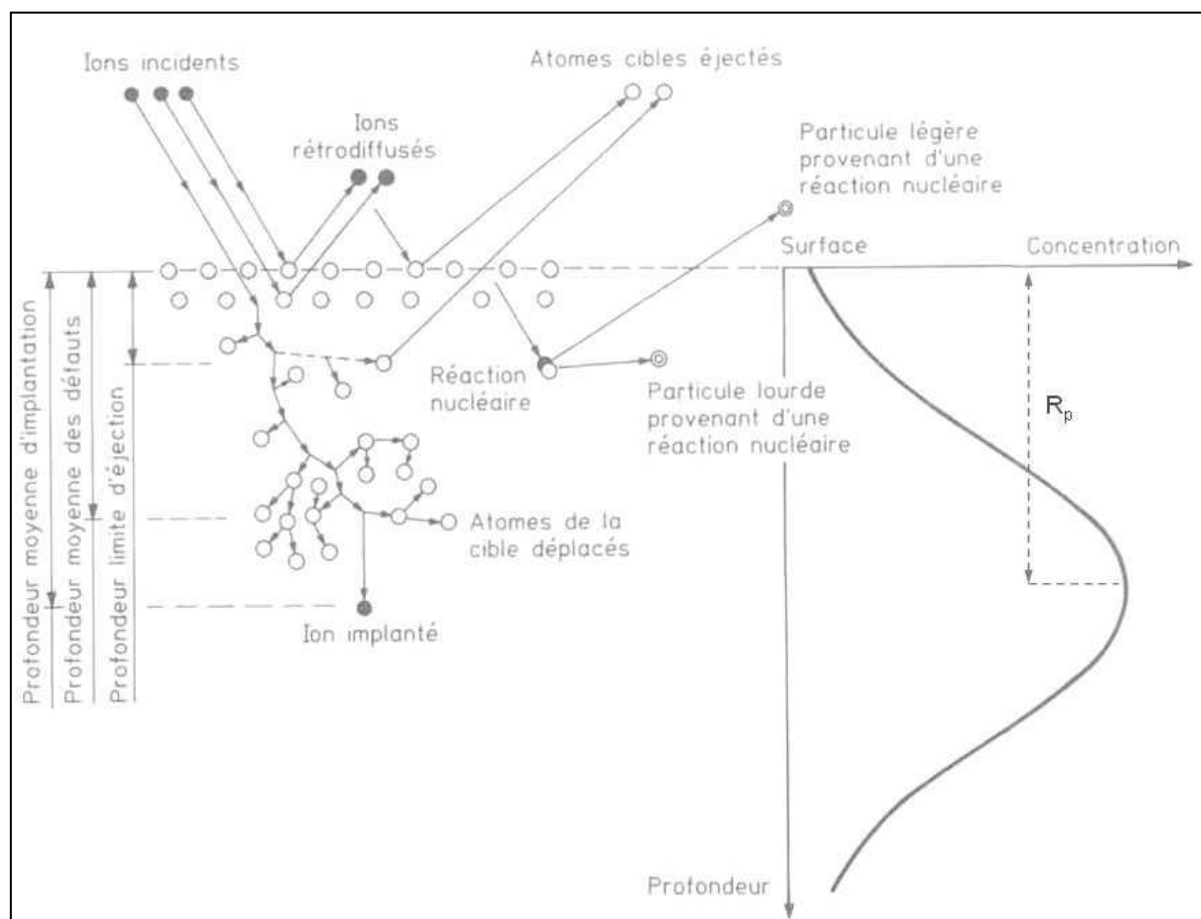


Figure 1.5 : Phénomènes d'interaction ions/matière lors d'une implantation et profil de concentration associé [1.3]

Lors de l'implantation, un phénomène peut être important : la pulvérisation. Sous l'effet des collisions élastiques, des atomes de la surface du matériau cible peuvent être éjectés dans le vide, créant un phénomène d'érosion. Selon la nature et l'énergie des ions implantés, ce

phénomène peut être plus ou moins accentué, et induire une modification du profil de concentration.

### **1.2.2 Procédés d'implantation**

L'implantation ionique a connu une industrialisation rapide et à grande échelle dans le secteur de l'industrie électronique, en raison de son caractère indispensable. En effet, ce procédé est utilisé pour doper les semi-conducteurs et ainsi leur conférer des propriétés ajustables.

Dès 1973, l'intérêt de l'implantation ionique pour le traitement des métaux est démontré par Hartley et Dearnaley [1.4, 1.5, 1.6]: ils prouvent que l'implantation d'azote améliore les propriétés tribologiques des aciers.

Cependant, les implanteurs alors existants sont assez complexes (Figure 1.6), et tout le monde admet qu'une simplification des équipements est indispensable afin de favoriser l'industrialisation du procédé. Ainsi, il est rapidement démontré [1.7] que le spectromètre de masse permettant une sélection des ions n'est pas nécessaire lors du traitement des aciers.

Bien que les premières solutions industrielles de traitement des métaux par implantation ionique voient le jour (Figure 1.7), la technologie reste peu utilisée, notamment à cause de la fragilité des sources d'ions. En effet, pour produire les ions, les sources utilisent un filament ayant une durée de vie réduite, et l'intensité des faisceaux d'ions obtenus reste insuffisante (quelques dizaines de nA) pour implanter efficacement des pièces métalliques en un temps réduit. L'amélioration des sources d'ions est donc une condition incontournable afin d'atteindre une fiabilité et une intensité de faisceau suffisante pour traiter rapidement des pièces métalliques [1.8], et ainsi répondre à des besoins industriels.

Une alternative est alors développée : l'implantation ionique par immersion plasma (ou PIII : Plasma Immersion Ion Implantation). Contrairement aux équipements d'implantation ionique conventionnels, la PIII ne nécessite pas de source d'ions. Un réacteur de PIII (Figure 1.8) se compose principalement d'une chambre à vide à l'intérieur de laquelle est placée la pièce à implanter, d'un générateur haute tension et d'un générateur radio fréquence. Un mélange gazeux est injecté dans l'enceinte de traitement, puis ionisé par une onde haute fréquence. En appliquant une haute tension entre la cathode et la pièce à implanter (reliée à l'anode), les ions du plasma vont alors s'implanter de manière uniforme sur toute la surface de la pièce.

Cette technologie, actuellement utilisée par de nombreuses entreprises, est particulièrement adaptée aux traitements industriels car il est possible d'implanter uniformément un grand nombre de pièces à la fois.

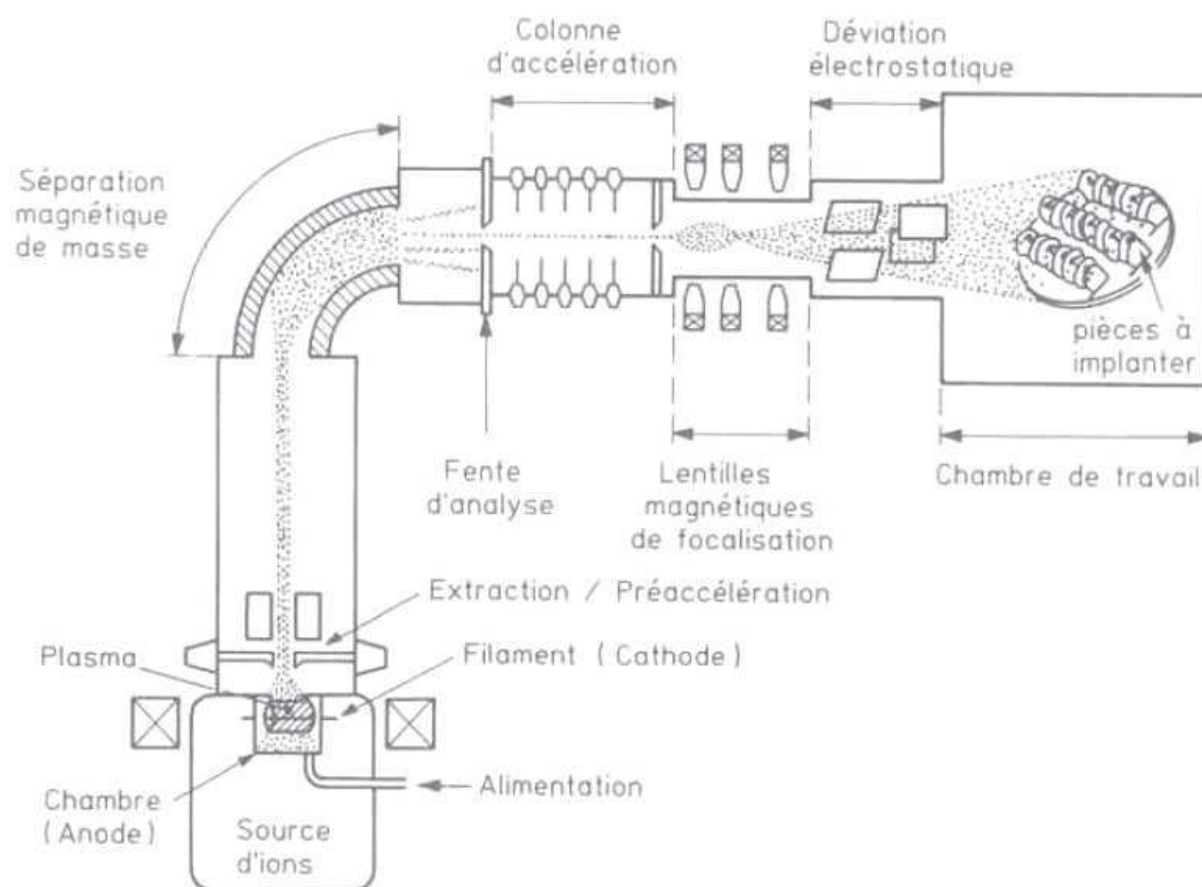


Figure 1.6 : Schéma d'un implantateur utilisé dans l'industrie de la microélectronique [1.3]

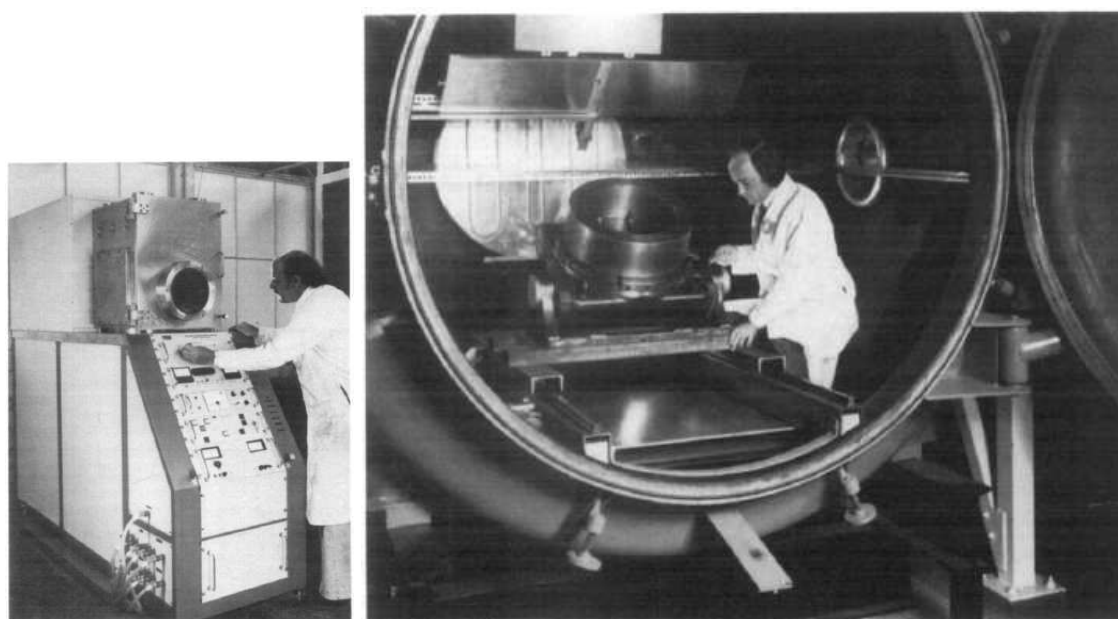


Figure 1.7 : Implantateurs destinés au traitement industriel d'outils en acier, chrome et alliages de titane [1.8]

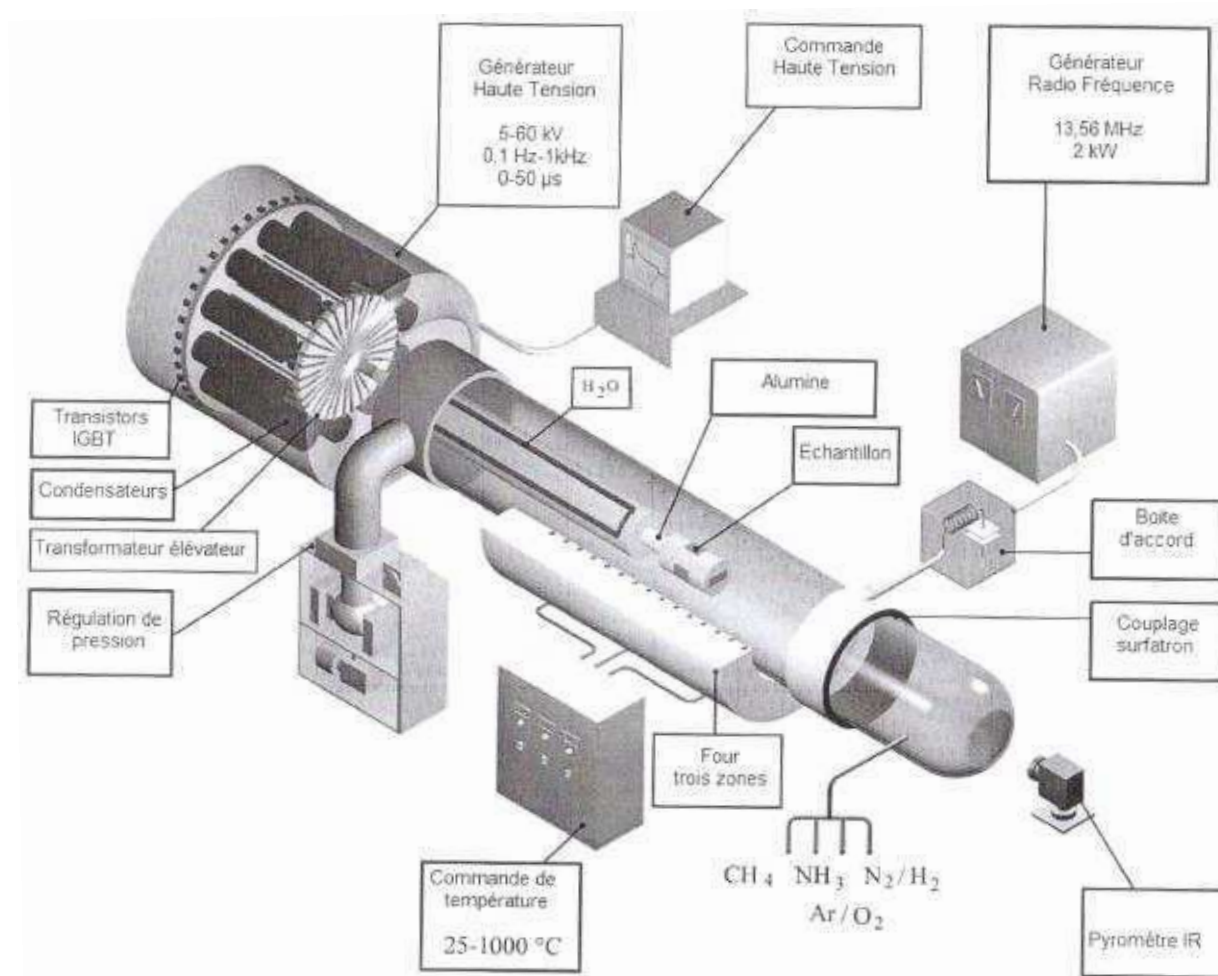


Figure 1.8 : Exemple de réacteur d'implantation ionique par immersion plasma [1.9]

### 1.2.3 Effets de l'implantation ionique

En raison de la formation de nouvelles phases, de précipités, ou de défauts, différents effets peuvent être obtenus par implantation ionique dans les métaux. Les principaux sont :

- **L'amélioration des propriétés tribologiques** : il s'agit probablement de l'effet le plus étudié, car depuis le milieu des années 1970 [1.4, 1.5, 1.6], on sait que l'implantation ionique améliore les propriétés tribologiques. Qu'il s'agisse d'acier [1.7, 1.10, 1.11, 1.12, 1.13], d'aluminium [1.14, 1.15, 1.16], de nickel, de chrome, de tantale ou d'un autre métal [1.17], l'implantation d'azote améliore significativement le frottement. Cet effet a été particulièrement étudié pour les alliages de titane [1.17, 1.18, 1.19, 1.20, 1.21], car bien que ces alliages présentent d'excellentes propriétés mécaniques, leurs propriétés tribologiques sont très mauvaises. Outre l'azote, d'autres types d'ions ( $C^+$ ,  $B^+$ ,  $O^+$ ,  $Ti^+$ ,  $W^+$ ...) ont également permis l'amélioration des propriétés tribologiques pour plusieurs matériaux [1.12,

1.13, 1.17, 1.20, 1.22]. Cependant, cet effet n'est significatif qu'avec des charges inférieures à 1 Newton, comme l'a démontré Wilson [1.21] en effectuant une étude comparative entre différents traitements de surface appliqués à l'alliage de titane aéronautique Ti-6Al-4V.

- ***L'amélioration de la résistance à la corrosion*** : dès le début des années 1980, cet effet de l'implantation ionique est mis en évidence, notamment par l'implantation d'azote ou de chrome dans des aciers [1.7]. D'autres types d'ions ont le même effet, comme le phosphore ou le tantale, par exemple [1.23]. De plus, l'implantation ionique d'azote permet de nitrurer des aciers qui ne peuvent l'être par les techniques conventionnelles. C'est le cas de l'acier austénitique, qui une fois implanté avec de l'azote, forme une nouvelle phase encore plus résistante à la corrosion : l'austénite expansée [1.24]. L'augmentation de la résistance à la corrosion due à l'implantation d'azote a principalement été étudiée pour les aciers, mais également pour les alliages d'aluminium [1.25, 1.26], de titane [1.27] et de zirconium [1.28, 1.29].

- ***L'amélioration des propriétés mécaniques*** : en 1981, Bakhru [1.30] démontre qu'il est possible d'augmenter la résistance à la fatigue du cuivre en y implantant du néon. Depuis, de nombreux auteurs ont étudié les effets de l'implantation ionique sur les propriétés mécaniques des métaux, mais la plupart ont évalué ces effets par des mesures de micro et nano-dureté [1.17, 1.31].

Selon le type d'ion implanté dans le matériau, deux mécanismes de durcissement ont été mis en évidence. Le premier est directement lié à la formation de nouvelles phases. Ainsi, en implantant de l'azote dans un métal, il est possible (sous certaines conditions) de former des nitrures métalliques qui durcissent le matériau [1.9, 1.15, 1.16, 1.24, 1.32, 1.33, 1.34, 1.35, 1.36, 1.37, 1.38]. De même, en implantant du carbone, il est possible de former des carbures métalliques (comme des carbures de titane, par exemple : [1.39, 1.40, 1.41]). Le second mécanisme de durcissement est lié à la création de défauts sous l'effet de l'énergie cinétique des ions implantés. Cet effet sera d'autant plus important pour des ions de masse élevée. Ainsi, en 1992, Didenko et al [1.42] mettent en évidence un effet longue-portée de l'implantation ionique : en implantant du nickel et du hafnium dans du cuivre, la densité de dislocations augmente d'un facteur 15 à 40, et ce, à une profondeur plus importante que la profondeur moyenne d'implantation (Figure 1.9). Ce phénomène intervient lorsque l'énergie cinétique des ions implantés est suffisamment élevée pour créer des dislocations et les déplacer vers de plus grandes profondeurs. Pendant plusieurs années, cette équipe russe étudie ce phénomène en implantant différents types d'ions dans plusieurs métaux [1.31, 1.43, 1.44, 1.45, 1.46, 1.47, 1.48], et Sharkeev [1.44] établit une corrélation entre le gain en microdureté mesuré et l'augmentation de la densité de dislocation en profondeur.

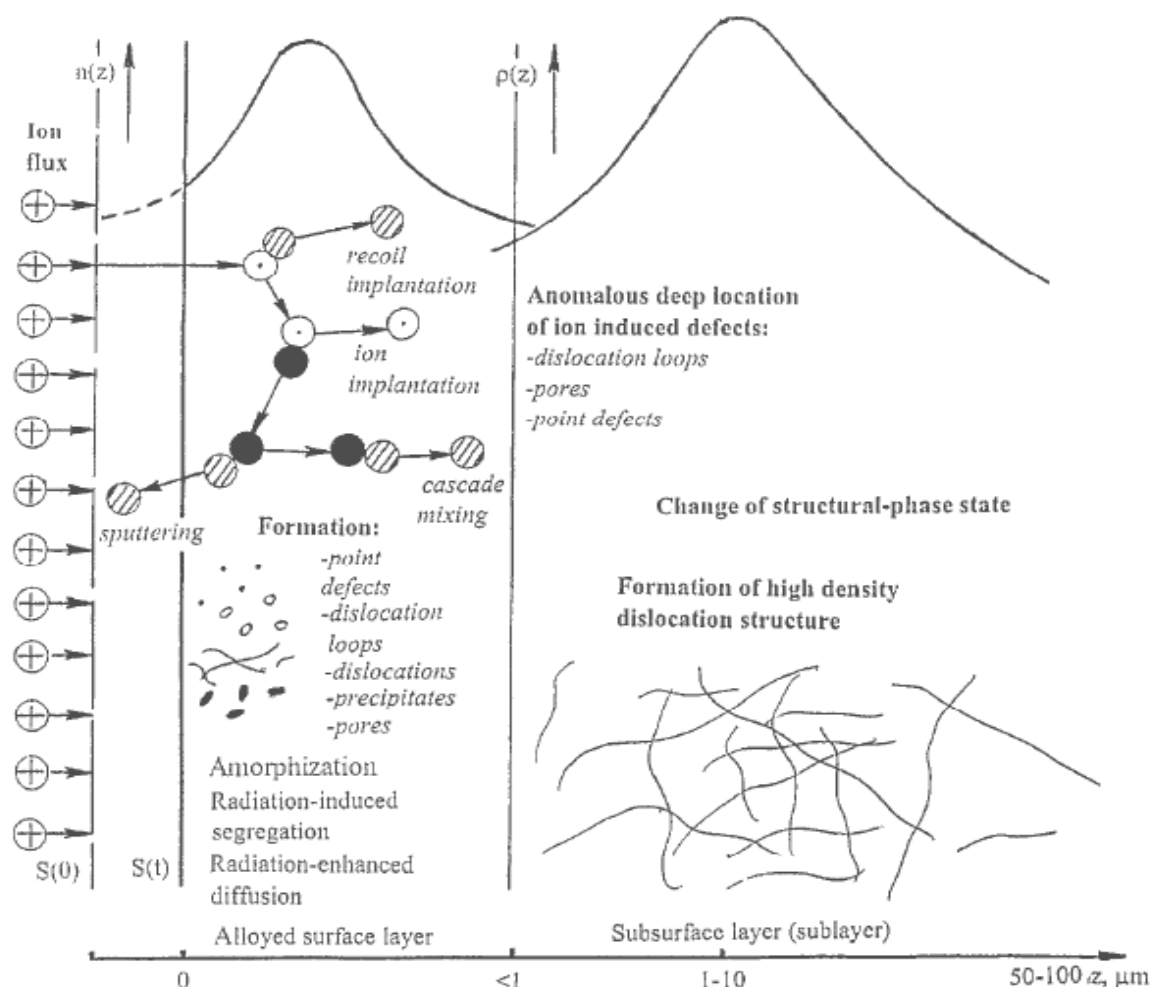


Figure 1.9 : Modification de la densité de dislocation par effet longue-portée de l'implantation ionique.  $n(z)$  : profil de concentration des ions implantés.  $p(z)$  : distribution de la densité de dislocations.  $S(0)$  et  $S(t)$  : positions de la surface de l'échantillon avant et après implantation. [1.46]

- **Autres effets** : l'implantation ionique dans des métaux permet également de modifier d'autres caractéristiques, comme les propriétés d'adhésion [1.49, 1.50] ou les propriétés électriques et optiques [1.51]. De plus, les travaux concernant les effets de l'implantation ionique ne se limitent pas aux métaux, puisque de nombreuses études concernent l'implantation dans des polymères [1.52, 1.53, 1.54] ou des céramiques [1.55, 1.56]. Xu et al ont même amélioré les propriétés tribologiques du diamant en y implantant de l'azote [1.57].

L'implantation ionique est donc un procédé adaptable à tous types de matériaux. En raison des nouvelles propriétés qu'il est possible d'obtenir par ce procédé, certains industriels utilisent l'implantation ionique depuis plusieurs années déjà ou envisagent de l'utiliser prochainement. C'est le cas de l'industrie de l'outillage [1.58, 1.59, 1.60, 1.61], du biomédical [1.62, 1.63] ou encore de la connectique [1.64].



## 1.3 L'implantation ionique dans les alliages cuivreux et le magnésium

### 1.3.1 Alliages cuivreux

Depuis le début de années 1980, plusieurs études ont été menées afin d'évaluer les effets de l'implantation ionique sur les propriétés du cuivre et de ses alliages. La plupart de celles-ci concernent l'implantation d'azote (Tableau 1.8), mais selon les propriétés à modifier, d'autres types d'ion sont été utilisés : hélium, argon, néon, carbone, chrome, aluminium...

Les principaux effets de l'implantation ionique dans les alliages cuivreux sont :

- **La modification de la microstructure** : Dès 1985, Prabhawalkar et al [1.65] mettent en évidence par XPS la formation de composés métastables de type  $\text{Cu}_x\text{N}$  (avec  $x \approx 0,5$ ) en implantant  $5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> d'azote à l'énergie de 30 keV. Ces composés, que Prabhawalkar et al qualifient de "nitrures de cuivre", semblent particulièrement difficiles à former par implantation ionique, contrairement aux autres nitrures métalliques comme le TiN, l'AlN ou le  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Le nitrure de cuivre (ou  $\text{Cu}_3\text{N}$ ), présente une structure cubique de type anti- $\text{ReO}_3$ , comme schématisé Figure 1.10. La formation de  $\text{Cu}_3\text{N}$  ne se réalise que sous certaines conditions. Ainsi, Zhou et al [1.66] n'ont réussi à former du  $\text{Cu}_3\text{N}$  qu'à la dose élevée de  $2 \cdot 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> (avec une énergie de 80 keV), alors que Ma et al [1.67] n'ont pas réussi à en former malgré des ions implantés à une énergie comparable (100 keV). Soulignons que l'énergie d'implantation ne semble pas être un paramètre important puisque Cristina et al [1.68] ont pu former du  $\text{Cu}_3\text{N}$  en implantant des ions azote à 0,5 keV (à la dose de  $1,5 \cdot 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>). De même, on pourrait penser qu'une dose supérieure à  $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> soit nécessaire [1.66, 1.68], mais Prabhawalkar et al [1.65] ont formé des nitrures de cuivre en implantant  $5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, et, plus récemment, Sari et al [1.69] en ont également formé en implantant  $1 \cdot 10^{17}$ ,  $3 \cdot 10^{17}$  et  $1 \cdot 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> à l'énergie de 50 keV.

D'autres paramètres que l'énergie d'implantation et la quantité d'ions implantés semblent donc gouverner la formation de  $\text{Cu}_3\text{N}$  par implantation ionique d'azote.

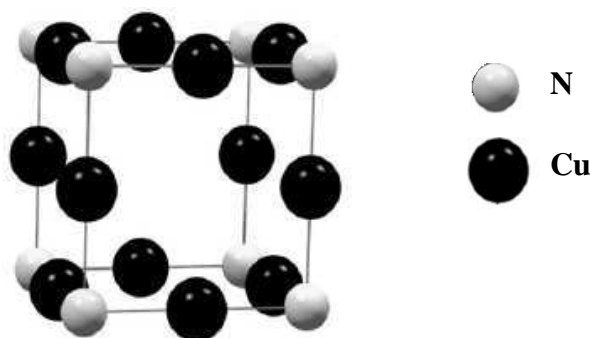


Figure 1.10 : maille élémentaire du  $\text{Cu}_3\text{N}$  : structure cubique anti- $\text{ReO}_3$  (groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) [1.70]

Si autant d'études concernent la formation des nitrures de cuivre par implantation ionique, c'est que ce composé a des propriétés optiques particulièrement intéressantes. En effet, au début des années 1990, plusieurs auteurs [1.71, 1.72, 1.73] démontrent que le  $\text{Cu}_3\text{N}$  présente des caractéristiques permettant d'envisager son utilisation dans les médias de stockage optique (de type WORM : Write-Once Read Many) pour remplacer les alliages à base de tellurium (en raison de leur toxicité). Le nitrure de cuivre étant métastable, il se décompose à  $465^\circ\text{C}$ , température suffisamment basse pour être atteinte par les lasers équipant les systèmes d'écriture optique. La différence de réflectivité entre le  $\text{Cu}_3\text{N}$  et le cuivre obtenu par décomposition thermique du  $\text{Cu}_3\text{N}$  est suffisante pour que ce matériau puisse être utilisé dans les médias de stockage optiques [1.73, 1.74], comme illustré Figure 1.11.

De nombreux auteurs ont donc étudié les propriétés optiques et électriques du  $\text{Cu}_3\text{N}$ , ainsi que les moyens permettant son élaboration : PVD, dépôt par ablation laser (ou PLD : Pulse Laser Deposition), épitaxie par jet moléculaire (ou MBE : Molecular Beam Epitaxy), ou implantation ionique d'azote dans le cuivre. Cependant, bien que ce sujet soit passionnant, l'étude des propriétés optiques du  $\text{Cu}_3\text{N}$  ne fait pas partie des travaux de cette thèse.

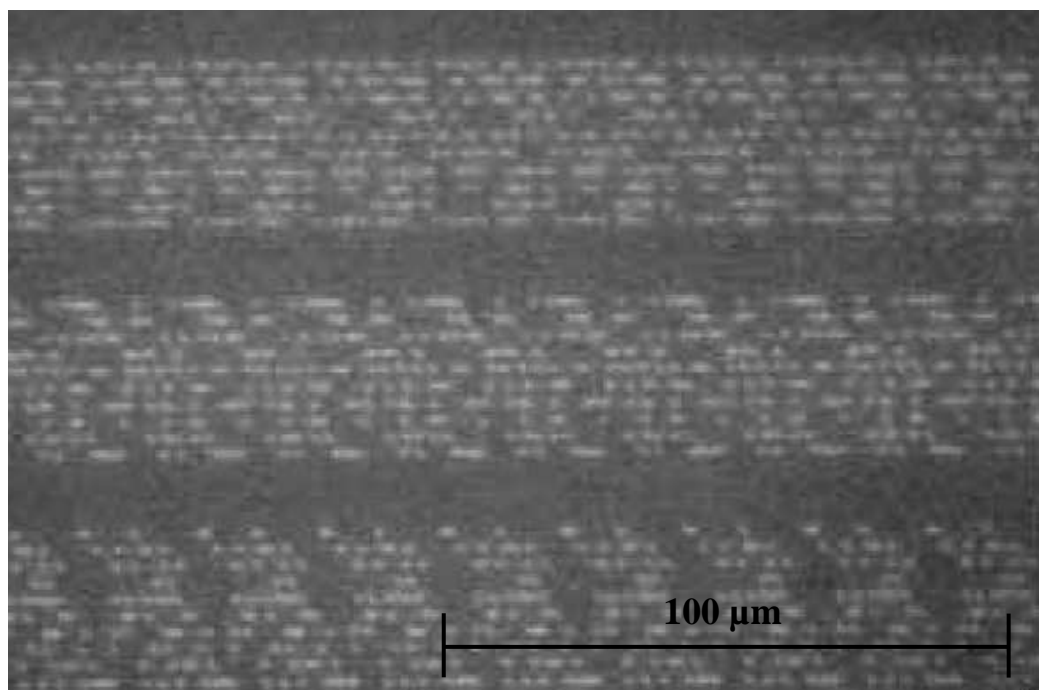


Figure 1.11 : Données écrites par un laser de 28 mW sur une couche de  $\text{Cu}_3\text{N}$  [1.74]

- **La modification de la résistance à la corrosion** : La résistance à la corrosion du cuivre peut être améliorée par implantation ionique, et ce, avec différents types d'ions. Ainsi, Zhao a démontré que l'implantation de chrome, de magnésium, ou d'aluminium permettait de modifier la structure et l'évolution de l'oxyde de cuivre se formant à la surface des échantillons implantés, sans que cela modifie les propriétés électriques [1.75]. De même, Horvath et al ont démontré que l'implantation d'ions  $\text{BF}_2^+$  à 40 keV permettait d'inhiber l'oxydation du cuivre [1.76]. An et al [1.77] ont étudié les effets d'une implantation successive d'aluminium ( $2.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) puis d'azote ( $5.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) sur la résistance à l'oxydation du cuivre, en comparant les résultats obtenus par implantation ionique par faisceau aux résultats obtenus par implantation ionique par immersion plasma (avec une énergie d'implantation de 30 keV dans les deux cas). Bien que les deux méthodes permettent d'améliorer la résistance à l'oxydation du cuivre, l'immersion plasma est celle qui permet d'obtenir les meilleurs résultats. La résistance à la corrosion en milieu aqueux du cuivre implanté a également fait l'objet de différents travaux. Ainsi, Jimenez-Morales et al [1.78] ont étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique les effets de l'implantation de  $4.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> d'azote à 100 keV sur la résistance à la corrosion du cuivre en milieu salin (NaCl 0,6 M). Ils ont pu démontrer que même après 360h d'immersion en solution saline, le cuivre implanté présentait un taux de corrosion (taux proportionnel à la densité de courant de corrosion) deux fois plus faible que celui de cuivre brut (Tableau 1.6). Récemment, Sari [1.69] a confirmé que même en milieu acide (solution HCl à 10%), l'implantation ionique d'azote (à 50 keV) améliorerait la résistance à la corrosion du cuivre.

<i>Exposure time / h</i>	<i>Nonimplanted specimens <math>i_{corr} / \mu\text{A cm}^{-2}</math></i>	<i>Nitrogen implanted specimens <math>i_{corr} / \mu\text{A cm}^{-2}</math></i>
3	31.6	2.0
24	40.2	3.9
48	40.3	10.3
72	39.8	17.0
96	39.0	17.5
120	39.4	19.1
144	40.3	20.4
192	40.3	20.3
360	40.5	20.3

Tableau 1.6 : Variation de la densité de courant de corrosion en fonction du temps d'immersion pour du cuivre non implanté et implanté (solution NaCl 0,6 M) [1.78]

- **La modification des propriétés tribologiques** : Bien que la modification des propriétés tribologiques des matériaux par implantation ionique ait beaucoup été étudiée, peu de travaux concernent le cuivre ou les alliages cuivreux, malgré l'utilisation courante de ces alliages dans des applications où un bon frottement est nécessaire (paliers en bronze, systèmes d'embrayage automobile...). L'amélioration des propriétés tribologiques du cuivre par implantation de carbone a été étudiée par Wang [1.79]. L'implantation de carbone a créé des phases de type DLC (Diamond-Like Carbon) ou de type graphite, améliorant ainsi le coefficient de frottement.

Saritas [1.80] a étudié les effets de l'implantation de différents types d'ions ( $N^+$ ,  $B^+$ ,  $C^+$ ,  $P^+$ ) sur les propriétés tribologiques d'un bronze au phosphore. Il en conclut que ces 4 types d'ions permettent d'améliorer la résistance à l'usure du bronze, mais c'est l'implantation de bore qui permet d'obtenir la meilleure résistance à l'usure (réduction de l'usure de 35% après 500 m sous une charge de 1 kgf) ainsi que la microdureté la plus importante (Tableau 1.7).

- **La modification des propriétés mécaniques** : Plusieurs travaux ont mis en évidence l'augmentation de dureté due à l'implantation ionique d'azote dans le cuivre [1.69] ou dans le bronze [1.80], mais l'implantation d'azote dans le cuivre permet également d'augmenter la résistance à la fatigue [1.81], de même que l'implantation de néon [1.30]. Enfin, en 1995, Lambri et al ont démontré qu'une implantation d'azote à faible dose ( $1.10^{15}$  et  $2.10^{15}$ ) était suffisante pour modifier de manière significative le module de cisaillement du cuivre [1.82].

Bien que l'implantation ionique dans le cuivre ait principalement été étudiée pour les quatre effets abordés ci-dessus (modification de la microstructure, de la résistance à la corrosion, des propriétés tribologiques et mécaniques), d'autres travaux ont également été menés pour étudier les effets de l'implantation sur diverses caractéristiques en lien direct avec une application industrielle. C'est le cas des travaux de Karwat [1.64], qui a étudié les effets de l'implantation d'azote sur la surface utile d'interrupteurs électriques. Suite à l'implantation ionique d'azote, la réduction de la rugosité (sous l'effet de la pulvérisation) et l'augmentation de la microdureté ont permis de réduire la température de fonctionnement des interrupteurs, de réduire l'effet Joule d'un facteur 10 (dans certaines conditions), et de réduire l'énergie des arcs électriques se formant lors du fonctionnement de l'interrupteur.

<i>Implant species</i>	<i>Implant energy (keV)</i>	<i>Dose (ions cm<sup>-2</sup>)</i>	<i>Initial coefficient of friction</i>	<i>Start of adhesion with 1.0 kgf load (m)</i>	<i>Start of volumetric wear loss with 0.5 kgf load (m)</i>	<i>Cumulative wear volume at 500 m (× 10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>)</i>		<i>Reduction in cumulative wear volume at a sliding distance of 500 m (%)</i>		<i>Vickers microhardness (kgf mm<sup>-2</sup>)</i>
						<i>0.5 kgf load</i>	<i>1.0 kgf load</i>	<i>0.5 kgf load</i>	<i>1.0 kgf load</i>	
Unimplanted	—	—	0.12	< 1	< 10	5.9	16.5	—	—	178 ± 10
B <sup>+</sup>	40	5 × 10 <sup>17</sup>	0.35	≈ 100	263	3.8	11.0	52.5	35.0	284 ± 10
C <sup>+</sup>	20	1 × 10 <sup>17</sup>	0.18	2	—	—	16.8	—	(0)	183 ± 7
N <sup>+</sup>	20	1 × 10 <sup>17</sup>	0.15	4	—	—	15.5	—	6.7	207 ± 4
N <sup>+</sup>	40	1 × 10 <sup>17</sup>	—	—	—	—	15.5	—	6.7	Not measured
N <sup>+</sup>	40	5 × 10 <sup>17</sup>	0.16	7	< 10	5.4	13.0	8.4	23.3	218 ± 6
P <sup>+</sup>	40	5 × 10 <sup>17</sup>	0.30	7	88	4.8	11.6	18.6	30.6	269 ± 10

Tableau 1.7 : Résultats des tests tribologiques et de microdureté obtenus par Saritas [1.80]

Matériau	Energie d'implantation	Dose (ions/cm <sup>2</sup> )	Résultats obtenus	Réf.
Cuivre monocristal (001)	0,5 keV	$1,5 \cdot 10^{18}$	Formation de composés Cu <sub>x</sub> N	[1.68]
Cuivre	> 20 keV	$1 \cdot 10^{15}$ et $2 \cdot 10^{15}$	Augmentation du module de cisaillement	[1.82]
Bronze	20 keV	$1 \cdot 10^{17}$	Augmentation dureté Réduction usure	[1.80]
	40 keV	$1 \cdot 10^{17}$ et $5 \cdot 10^{17}$		
Cuivre	30 keV	$5 \cdot 10^{17}$	Formation de composés Cu <sub>x</sub> N	[1.65]
Cuivre	50 keV	$1 \cdot 10^{17}$ , $3 \cdot 10^{17}$ et $1 \cdot 10^{18}$	Formation de Cu <sub>3</sub> N et CuN <sub>3</sub> Augmentation de dureté (avec gain max pour $3 \cdot 10^{17}$ ) Amélioration résistance à la corrosion (milieu HCl)	[1.69]
Cuivre (couche mince)	80 keV	de $5 \cdot 10^{16}$ à $2 \cdot 10^{18}$	Observation de Cu <sub>3</sub> N seulement pour l'implantation à $2 \cdot 10^{18}$	[1.66]
Cuivre (couche mince)	100 keV	$2 \cdot 10^{17}$ et $5 \cdot 10^{17}$	Aucune phase Cu <sub>3</sub> N détectée	[1.67]
Cuivre	100 keV	$4 \cdot 10^{17}$	Amélioration résistance à la corrosion (solution NaCl)	[1.78]
Cuivre	180 keV	$3 \cdot 10^{17}$	Augmentation résistance à la fatigue	[1.81]
Cuivre (contacts électriques)	200 keV	$2,5 \cdot 10^{17}$	Réduction rugosité Réduction de l'effet Joule d'un facteur 10	[1.64]

Tableau 1.8 : Principaux résultats obtenus lors de l'implantation d'azote dans le cuivre et le bronze. Classement par ordre croissant d'énergie d'implantation.

### 1.3.2 Magnésium

Les études précédemment menées sur l'implantation ionique dans les alliages de magnésium ont démontré qu'il était possible d'augmenter la résistance à la corrosion [1.83, 1.84, 1.85].

Cependant, toutes ces études ont été réalisées sur des alliages, et aucune étude concernant l'implantation ionique dans du magnésium pur n'a été trouvée. Soulignons également que les propriétés mécaniques des alliages de magnésium implantés à l'azote n'ont pas été étudiées, et que l'implantation ionique par immersion plasma effectuée par Tian n'a pas permis de former de nitrure de magnésium [1.84].

## 1.4 Exemple de problématique industrielle : l'inter-diffusion cuivre-zinc lors du soudage résistif

### 1.4.1 Description du soudage résistif

Le soudage résistif (ou soudage par point) est couramment utilisé dans de nombreuses industries. Cette technique est beaucoup utilisée par l'industrie automobile en raison de sa rapidité et de son faible coût.

Le principe est le suivant : les deux pièces à souder sont mises en contact, deux électrodes en alliages cuivreux viennent de part et d'autre de l'ensemble, appliquant une force suffisante pour maintenir le système serré (Figure 1.12). Un courant est appliqué entre les deux électrodes, faisant fondre l'interface entre les deux pièces à souder. La fréquence, l'amplitude, et la nature (sinusoïdal, créneau...) de ce courant peut varier en fonction de l'épaisseur et de la nature des pièces à souder.

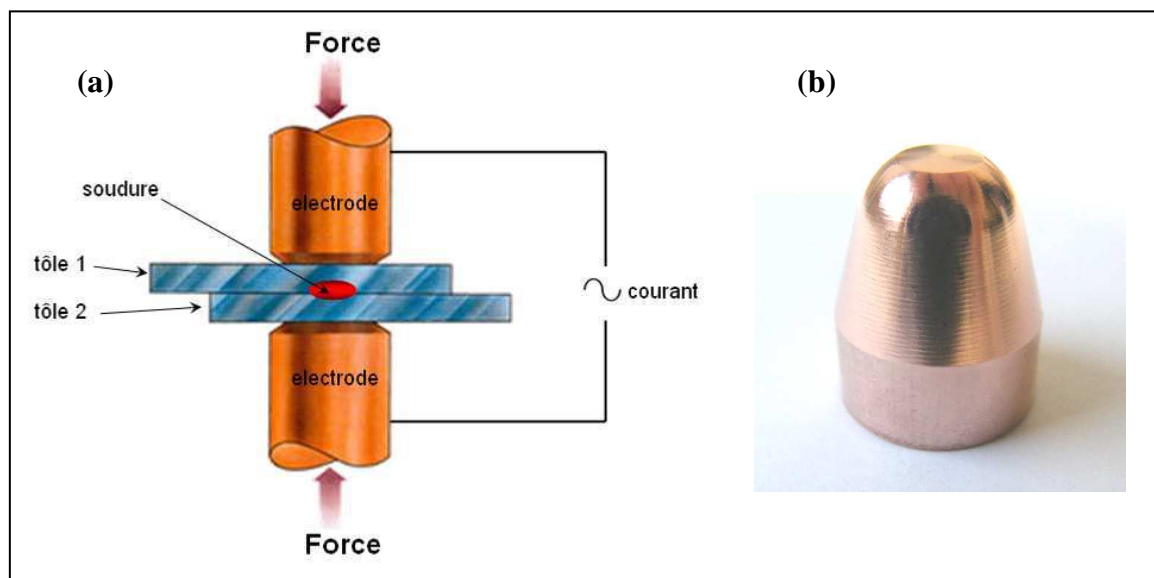


Figure 1.12 : Principe du soudage résistif (a) et plot de soudage en alliage cuivreux (b)

Dans l'industrie automobile, les tôles utilisées sont principalement en acier galvanisé (acier recouvert de zinc), afin de mieux résister à la corrosion.

Lors du soudage de ces tôles galvanisées, sous l'effet de la température et du courant, le zinc va diffuser dans l'électrode en cuivre. Le zinc va alors s'allier avec le cuivre de l'électrode pour former du laiton (Figure 1.13), qui peut être de composition variable (voir le diagramme d'équilibre cuivre-zinc Figure 1.3).

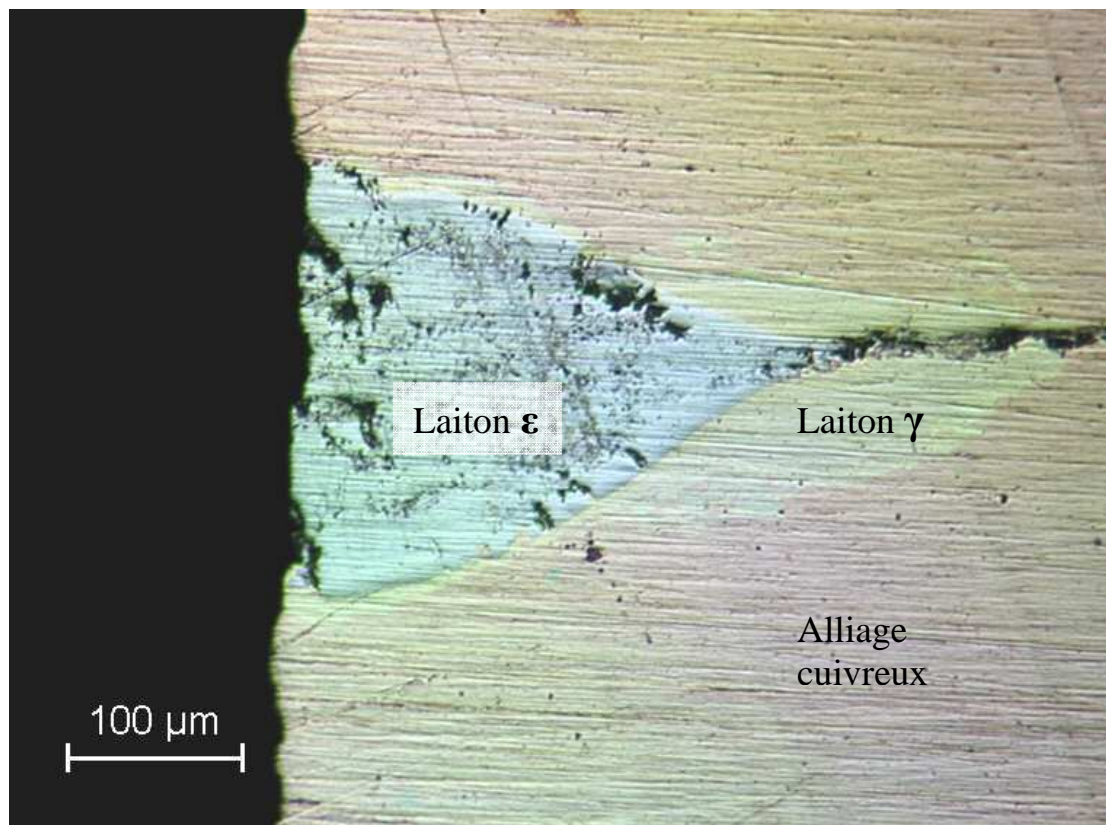


Figure 1.13 : Coupe transversale au niveau de la zone de laitonage d'une électrode de soudage usagée

Le laiton ayant une conductivité électrique inférieure à celle du cuivre (Figure 1.14), il est alors nécessaire d'augmenter le courant appliqué pour maintenir une soudure de bonne qualité. Cette augmentation de courant entraîne une élévation de température par effet Joule, accentuant alors le processus de diffusion, et, par conséquent, le laitonage.

L'électrode se dégrade donc plus rapidement, et la qualité des soudures diminue au fur et à mesure. Il est alors nécessaire de changer les électrodes fréquemment. Bien que le coût des électrodes de soudage soit relativement bas, le changement de celles-ci représente un coût



important car il est nécessaire d'arrêter toute la ligne de production (qui est souvent entièrement automatisée) juste pour réaliser cette opération (Figure 1.15). Ce phénomène d'inter-diffusion métallique (qui est décrit dans le paragraphe suivant) peut donc avoir des conséquences économiques significatives.

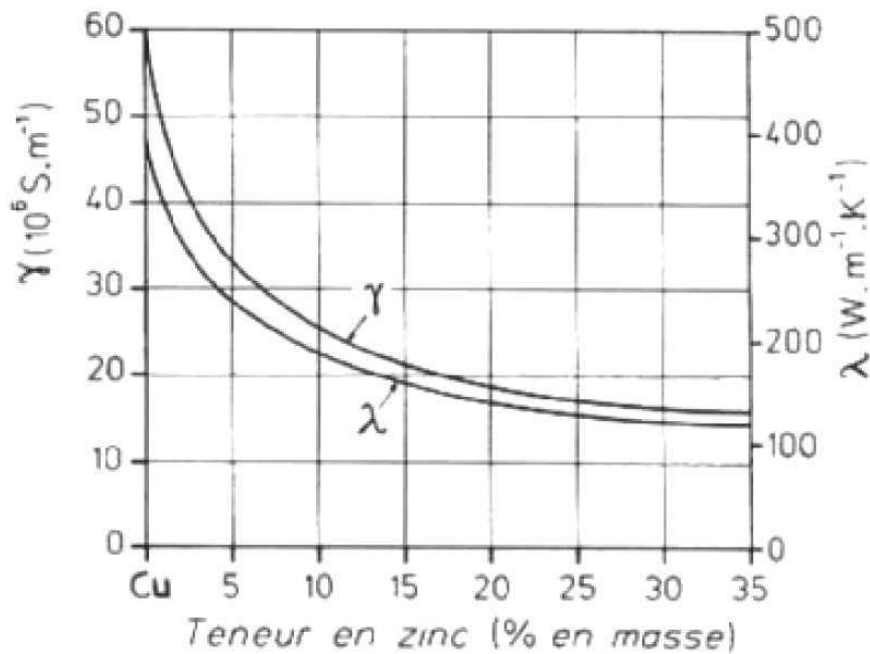


Figure 1.14 : Influence de la teneur en zinc sur la conductivité thermique ( $\lambda$ ) et électrique ( $\gamma$ ) du laiton  $\alpha$  [1.2]



Figure 1.15 : Soudage robotisé sur une ligne d'assemblage automobile.

### 1.4.2 Phénomène de diffusion inter-métallique

Le schéma d'un cristal idéal est purement théorique car les matériaux contiennent toujours des impuretés et des défauts. Ces défauts cristallins sont essentiels car ils influencent les propriétés du matériau et permettent d'expliquer des phénomènes physiques comme la diffusion. Ils peuvent être classés suivant leur dimension :

- défauts ponctuels : lacunes, interstitiels, atomes étrangers
- défauts linéaires : dislocations
- défauts plans : défauts d'empilement, joints de grains
- défauts volumiques : précipités, bulles, phases

Les phénomènes de diffusion à l'état solide correspondent à des sauts effectués par les atomes dans les défauts du cristal, sous l'effet de l'agitation thermique. Les bases théoriques des phénomènes de diffusion ont été établies par Fick : elles expriment un flux d'atomes dans une direction donnée du cristal. Ce flux est caractérisé par un coefficient  $D$ , appelé coefficient de diffusion. Ce coefficient intervient dans deux lois fondamentales : les lois de Fick.

1ère loi de Fick :  $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$

Avec :  $J$  : flux d'atomes passant à travers une surface unité (en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )

$D$  : coefficient de diffusion (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$x$  : direction perpendiculaire à la surface unité

$\frac{\partial C}{\partial x}$  : variation de la concentration correspondant au flux par unité de temps

Cette loi exprime l'évolution d'un ensemble hétérogène d'atomes vers un état d'équilibre plus stable, en régime permanent.

2ème loi de Fick :  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$

Cette loi exprime un régime transitoire de diffusion où l'on suppose  $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$

Le coefficient de diffusion  $D$  est caractéristique d'une mobilité à une température définie. Ce phénomène est lié à l'agitation des atomes et se modifie donc avec la température, et suit une loi d'Arrhénius. On peut écrire  $D$  sous la forme :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Avec : Q : énergie d'activation du phénomène (eV/mole)

R : constante des gaz parfaits (eV.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

T : température absolue de diffusion (K)

D<sub>0</sub> : facteur de fréquence (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

Il existe plusieurs mécanismes de diffusion possibles dans un métal ou un alliage. Ceux-ci sont schématisés Figure 1.16 :

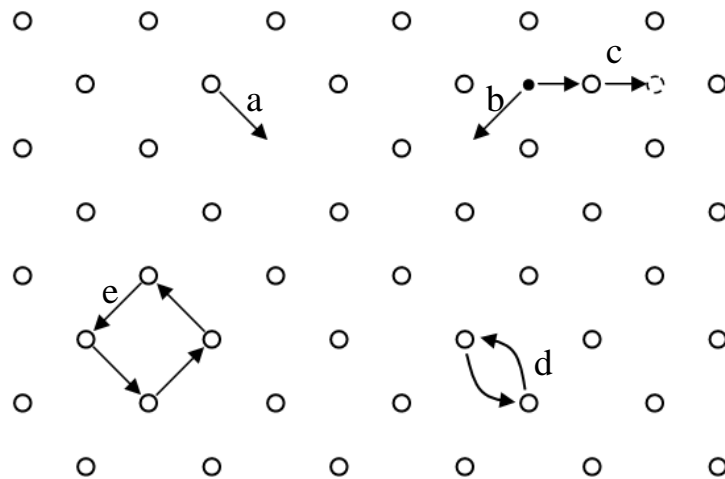


Figure 1.16 : Les différents mécanismes de diffusion atomique

- a) **Mécanisme lacunaire** : mécanisme qui concerne tous les cas classiques de diffusion d'atomes de substitution (autodiffusion ou hétérodiffusion). Elle nécessite l'existence d'une lacune au voisinage immédiat de l'atome qui doit migrer. Ce dernier doit posséder une énergie suffisante pour quitter sa position d'équilibre et sauter dans la lacune.
- b) **Mécanisme interstitiel** : mécanisme qui intéresse des éléments de petits rayons ioniques (inférieurs à 1Å), tels que le carbone, l'azote ou l'hydrogène. La présence de lacunes n'est pas indispensable, mais aide la mobilité des atomes. Les coefficients de diffusion d'un élément interstitiel sont toujours plus grands que ceux des atomes de la matrice qui les contient (dans un rapport égal à 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup>). Le réseau cristallin ne subit pas de trop forte déformation.

- c) **Mécanisme interstitiel indirect** : ce mécanisme, un peu plus compliqué que les cas *a* et *b*, est rencontré par exemple pour les auto-interstitiels dissociés créés par irradiation des métaux cubiques à faces centrées : un des interstitiels saute en position de substitution, expulsant l'atome correspondant en position d'insertion.
- d) **Mécanisme par échange direct de deux atomes voisins** : il est à peu près impossible à cause de la forte énergie de répulsion des couches électroniques de cœur lorsque les atomes se croisent.
- e) **Mécanisme par échange cyclique** (ou permutation circulaire coordonnée de *n* atomes) : il a été invoqué pour la diffusion dans les alliages intermétalliques ordonnés, car il ne détruit pas l'ordre local.

Certains défauts peuvent jouer le rôle de courts-circuits de diffusion : la diffusion s'y effectue plus rapidement que pour une diffusion volumique. Les surfaces (externes ou internes), les interfaces (joints de grains, sous-joints de grains, interphases) ou les dislocations sont les courts-circuits de diffusion les plus fréquents. Les joints de grains sont des zones désordonnées comparés au réseau cristallin et sont caractérisés par un coefficient de diffusion plus grand. Ils constituent ainsi un chemin préférentiel pour la diffusion, surtout aux températures relativement basses, lorsque la diffusion volumique est négligeable.

Différentes études concernant le titane et le tantale ont démontré qu'il est possible de créer une barrière de diffusion par implantation ionique d'azote [1.86]. Est-il envisageable que l'implantation d'azote dans un alliage cuivreux ait un effet similaire? Si cette hypothèse est avérée, il serait alors possible de prolonger la durée de vie des électrodes de soudage grâce à l'implantation ionique d'azote. Nous avons donc mené une étude dans le cadre de cette thèse afin d'évaluer les effets de l'implantation ionique d'azote sur le processus d'inter-diffusion cuivre-zinc.

## Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de comprendre l'intérêt du procédé d'implantation ionique appliqué aux métaux. Parmi l'ensemble des ions qu'il est possible d'implanter, l'azote est l'un de ceux ayant été le plus utilisé, en raison de la possibilité de former des nitrures métalliques. Ces nitrures permettent d'augmenter la dureté, la résistance à la corrosion et à l'usure abrasive. Dans le cas du cuivre, la formation de nitrures de cuivre par implantation d'azote semble être plus difficile à réaliser que pour les autres métaux, en raison du caractère métastable de cette nouvelle phase. Bien que certains travaux concernent l'étude des effets de l'implantation d'azote sur les propriétés mécaniques, tribologiques ou la résistance à la corrosion du cuivre, une seule d'entre elles [1.69] concerne la corrélation entre les effets observés et l'analyse des nouvelles phases formées. En effet, la plupart des auteurs considèrent que les effets observés sont liés à la présence de nitrures de cuivre sans pour autant le vérifier. Soulignons également que pour chacune de ces études, seule une, deux ou trois doses d'implantation ont été effectuées. Aucune étude exhaustive de l'évolution des propriétés en fonction de la dose implantée n'a été réalisée. Ainsi, nous ne savons toujours pas s'il existe, pour une propriété donnée, une dose d'implantation d'azote optimale permettant d'obtenir les meilleurs résultats. Enfin, pratiquement toutes les études réalisées depuis le début des années 1980 concernent l'implantation d'azote dans le cuivre pur. L'implantation d'azote dans les alliages cuivreux n'a quasiment jamais été étudiée, car seul Saritas [1.80] a étudié les propriétés tribologiques du bronze implanté à l'azote. Malgré l'utilisation courante du laiton dans de nombreuses applications où une amélioration de sa résistance à la corrosion serait la bienvenue, l'implantation d'azote dans cet alliage n'a encore été jamais étudiée. Le faible nombre de références bibliographiques sur l'implantation ionique dans le magnésium est assez surprenant. Nakatsugawa [1.83] a démontré que l'implantation d'azote permettait d'augmenter la résistance à la corrosion, qui est le principal point faible de ces alliages. Cependant, aucune étude n'a été faite sur les améliorations possibles des propriétés mécaniques des alliages de magnésium implantés à l'azote, et ce, malgré les différents domaines d'applications utilisant ces alliages.

Les objectifs principaux de cette thèse sont l'étude comparative des effets de l'implantation ionique d'azote dans du magnésium et du cuivre pur, ainsi que la réalisation d'une étude exhaustive de l'évolution des propriétés des alliages cuivreux en fonction de la dose d'azote implantée. En se basant sur l'étude bibliographique, huit doses (comprises entre  $1.10^{17}$  et  $7.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) seront étudiées, ce qui permettra de déterminer s'il existe une dose d'implantation optimale permettant d'obtenir les meilleures propriétés tribologiques, mécaniques, et de résistance à la corrosion. La corrélation entre la modification de ces propriétés de surface et la microstructure sera effectuée. Enfin, cette étude exhaustive sera

réalisée sur du cuivre pur, mais également sur du laiton et du bronze, afin de pouvoir appliquer les résultats obtenus aux différentes problématiques industrielles auxquelles doit faire face Quertech Ingénierie.

## Références bibliographiques du chapitre 1

- [1.1] [www.eurocopper.org](http://www.eurocopper.org)
- [1.2] **D. Arnaud, J. Barbery, R. Biais, B. Fargette, P. Naudot**, Propriétés du cuivre et de ses alliages, Les Techniques de l'Ingénieur, M 4640
- [1.3] **C. Chabrol**, Implantation ionique. Les Techniques de l'ingénieur, M 1219
- [1.4] **N.E.W. Hartley, G. Dearnaley, J.F. Turner, J. Saunders**, Proc. Conf. on Applications of ion beams to metals, Albuquerque, 1973 (Plenum Press, New York, 1974) 123.
- [1.5] **G. Dearnaley, N.E.W. Hartley**, Proc. 4th Conf. on scientific and industrial applications of small accelerators, Denton, 1975 (IEEE, N.Y., 1976) 20
- [1.6] **N. Hartley**, Ion implantation and surface modification in tribology, Wear 34 (1975) 427-438
- [1.7] **M. Iwaki, Y. Okabe, S. Namba, K. Yoshida**, Comparison between properties of steels implanted with separated ions and a selected ion, Nuclear Instruments and Methods 189 (1981) 155-159
- [1.8] **G. Dearnaley, P.D. Goode**, Techniques and equipment for non-semiconductor applications of ion implantation, Nuclear Instruments and Methods 189 (1981) 117-132
- [1.9] **V. Fouquet**, Etude des mécanismes d'implantation et diffusion lors de la nitruration du Titane et de Ti-6Al-4V par implantation ionique en immersion plasma. Thèse de doctorat, Université de Poitiers (2004)
- [1.10] **I.L. Singer**, Surface analysis, ion implantation and tribological processes affecting steels, Applied Surface Science 18 (1984) 28-62
- [1.11] **C. Blawert, B.L. Mordike**, Nitrogen plasma immersion ion implantation for surface treatment and wear protection of austenitic stainless steel X6CrNiTi1810, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 352-360
- [1.12] **P. Budzynski, A.A. Youssef, B. Kamienska**, Influence of nitrogen and titanium implantation on the tribological properties of steel, Vacuum 70 (2003) 417-421
- [1.13] **P.J. Wilbur, B.W. Buchholtz**, Engineering tribological surfaces by ion implantation, Surface and Coatings Technology 79 (1996) 1-8
- [1.14] **R.J. Rodriguez, A. Sanz, A. Medrano, J. A. Garcia-Lorente**, Tribological properties of ion implanted aluminium alloys, Vacuum 52 (1999), 187-192
- [1.15] **A.A. Youssef, P. Budzynski, J. Filiks, Z. Surowiec**, Improvement of tribological properties of aluminium by nitrogen implantation, Vacuum 78 (2005) 599-603

- [1.16] **S. Ohira, M. Iwaki**, Characterization of the aluminium surface layer implanted with nitrogen, *Materials Science and Engineering* 90 (1987) 143-148
- [1.17] **T.D. Radjabov**, Modification of physico-mechanical properties of metals and metallic coatings by ion implantation, *Vacuum* 42 (1991) 163-168
- [1.18] **Y. Itoh, A. Itoh, H. Azuma, T. Hioki**, Improving the tribological properties of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen-ion implantation, *Surface and Coatings Technology* 111 (1999) 172-176
- [1.19] **Y.Z. Liu, X. Zu, S.Qiu, X. Huang**, Improvement of tribological behaviour of a Ti-Al-Zr alloy by nitrogen ion implantation, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 248 (2006) 42-46
- [1.20] **F. Alonso, A. Arizaga, S. Quainton, J.J. Ugarte, J.L. Viviente, J.I. Ofiate**, Mechanical properties and structure of Ti-6Al-4V alloy implanted with different light ions, *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995) 986-992
- [1.21] **A.D. Wilson, A. Leyland, A. Matthews**, A comparative study of the influence of plasma treatments, PVD coatings and ion implantation on the tribological performance of Ti-6Al-4V, *Surface and Coatings Technology* 114 (1999) 70-80
- [1.22] **D. Williamson**, Microstructure and tribology of carbon, nitrogen and oxygen implanted ferrous materials, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 76 (1993) 262-267.
- [1.23] **F.A. Smidt**, Recent advances in the application of ion implantation to corrosion and wear protection, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 10-11(1985) 532-538
- [1.24] **M. Samandi, B.A. Shedden, D.I. Smith, G.A. Collins, R. Hutchings, J. Tendys**, Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 59 (1993) 261-266
- [1.25] **Y. Massiani, J.P. Crousier, L. Fedrizzi, S. Gialanella, P.L. Bonora**, Electrochemical study of multiple-energy nitrogen-ion-implanted aluminium alloys. *Materials Science and Engineering A - Proceedings of the Sixth International Conference on Surface Modification of Metals* 116 (1989) 53-57.
- [1.26] **K.C. Walter, R.A. Dodd, J.R. Conrad**, Corrosion behavior of nitrogen implanted aluminum, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 106 (1995) 522-526
- [1.27] **J. De Damborenea, A. Conde, C. Palacio, R. Rodriguez**, Modification of corrosion properties of titanium by N-implantation, *Surface & Coatings Technology* 91 (1997) 1-6.



- [1.28] **Y.Z. Liu, X. T. Zu, S. Zhu, L. M. Wang**, Phase formation and corrosion behaviour of nitrogen implanted Zr-Sn-Nb alloy in alkaline environment, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 246 (2006) 345-350.
- [1.29] **W. Kim, K.S. Jung, B.H. Choi, H.S. Kwon, N.J. Lee, J.G. Han, M.I. Guseva, M.V. Atamanov**, Corrosion behavior of nitrogen-implanted Zircaloy, *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995) 595-599
- [1.30] **H. Bakhru, W. Gibson, C. Burr, A.J. Kumnick, G.E. Welsch**, Modification of the fatigue behavior of copper and stainless steel by ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods* 182/183 (1981) 959-964
- [1.31] **Y.P. Sharkeev, S.A. Gashenko, O.V. Pashchenko, V.P. Krivobokov**, Evaluation of the microhardness of ion-implanted metals, *Surface and Coatings Technology* 91 (1997) 20-24
- [1.32] **S. Thibault**, Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés, Thèse de doctorat, Université de Caen (2009)
- [1.33] **M. Guemmaz**, Synthèse par implantations ionique de carbures nitrures et carbonitrures de titane sub-stoechiométriques. Composition chimique, structure cristallographique et électronique. Corrélation avec l'analyse par nanoindentation, thèse de doctorat, Université de Strasbourg (1997)
- [1.34] **M. Guemmaz, A. Moser, J.J. Grob, R. Stuck**, Sub-surface modifications induced by nitrogen ion implantation in stainless steel (SS316L). Correlation between microstructure and nanoindentation results, *Surface and Coatings Technology* 100-101 (1998) 353-357
- [1.35] **S. Lucas, J. Chevallier**, Nanohardness and transmission electron microscopy study of nitrogen-implanted aluminium, *Surface and Coatings Technology*, 65 (1994) 128-132
- [1.36] **P.B. Madakson**, Surface stresses and the hardness of ion implanted aluminium, *Journal of Physics, D: Applied Physics*, 18 (1985) 531-540
- [1.37] **P. Budzynski, A.A. Youssef, Z. Surowiec, R. Paluch**, Nitrogen ion implantation for improvement of the mechanical surface properties of aluminum, *Vacuum, Proceedings of the sixth International Conference on Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons (ION 2006)*, 81 (2007) 1154-1158
- [1.38] **D. Höche, C. Blawert, M. Cavellier, D. Busardo, T. Gloriant**, Magnesium nitride phase formation by means of ion beam implantation technique, *Applied Surface Science* 257 (2011) 5626-5633
- [1.39] **C. Pierret**, Comportements mécaniques et tribologiques du Ti-6Al-4V traité par implantation d'ions carbone et oxygène multichargés. Développement des moyens associés, Thèse de doctorat, Université de Caen (2011)

- [1.40] **M. Guemmaz, A. Mosser, L. Boudoukha, J.J. Grob, D. Raiser, J.C. Sens**, Ion Beam synthesis of non-stoichiometric titanium carbide : composition structure and nanoindentation studies, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research B*, 111 (1996) 263-270
- [1.41] **A. Garcia, J.L. Viviente, F. Alonso, A. Loinaz, J.I. Onate**, Growth of carbon layers on Ti-6Al-4V alloy by very high dose carbon implantation, *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) 499-503
- [1.42] **A.N. Didenko, E.V. Kozlov, Y.P. Sharkeev, N.A. Popova, A.V. Paul, Y.F. Ivanov, L.N. Ignatenko, O.B. Perevalova, N.V. Girsova, A.I. Rjabchikov, R.A. Nasyrov**, Microstructure of the near-surface layers of ion-implanted polycrystalline Cu, *Surface and Coatings Technology* 56 (1992) 11-17
- [1.43] **A.N. Didenko, E.V. Kozlov, Y.P. Sharkeev, A.S. Tailashev, A.I. Rjabchikov, L. Pranjavichus, L. Augulis**, Observation of deep dislocation structures and “long-range effect” in ion-implanted  $\alpha$ -Fe, *Surface and Coatings Technology* 56 (1993) 97-104
- [1.44] **Y.P. Sharkeev, A.N. Didenko, E.V. Kozlov**, High dislocation density structures and hardening produced by high fluency pulsed-ion-beam implantation, *Surface and Coatings Technology* 65 (1994) 112-120
- [1.45] **Y.P. Sharkeev, N.V. Girsova, A.I. Ryabchikov, E.V. Kozlov, O.B. Perevalova, I.G. Brown, X.Y. Yao**, Dislocation structure in coarse-grained copper after ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 106 (1995) 532-537
- [1.46] **Y.P. Sharkeev, E.V. Kozlov, A.N. Didenko, S.N. Kolupaeva, N.A. Vihor**, The mechanisms of the long-range effect in metals and alloys by ion implantation, *Surface and Coatings Technology* 83 (1996) 15-21
- [1.47] **Y.P. Sharkeev, A.J. Perry, S.V. Fortuna**, A transmission electron microscope study of the long-range effect in titanium nitride after metal ion implantation, *Surface and Coatings Technology* 108–109 (1998) 419–424
- [1.48] **Y.P. Sharkeev, E.V. Kozlov**, The long-range effect in ion implanted metallic materials: dislocation structures, properties, stresses, mechanisms, *Surface and Coatings Technology* 158 –159 (2002) 219–224
- [1.49] **M. Barlak, W. Olesinska, J. Piekoszewski, M. Chmielewski, J. Jagielski, D. Kalinski, Z. Werner, B. Sartowska**, Ion implantation as a pre-treatment method of AlN substrate for direct bonding with copper, *Vacuum* 78 (2005) 205–209
- [1.50] **R. Escobar Galindo, A. van Veen, J.H. Evans, H. Schuta, J.T.M. de Hosson**, A modified blister test to study the adhesion of thin coatings based on local helium ion implantation, *Thin Solid Films* 471 (2005) 170– 176
- [1.51] **Y. Hayashi, T. Ishikawa, D. Shimokawa**, Modification of electrical and optical properties of metal nitride thin films by hydrogen inclusion, *Journal of Alloys and Compounds* 330–332 (2002) 348–351

- [1.52] **J.C. Pivin**, Contribution of ionizations and atomic displacements to the hardening of ion-irradiated polymers, *Thin Solid Films* 263 (1995) 185-193
- [1.53] **G.R. Rao, P.J. Blau, E.H. Lee**, Friction microprobe studies of ion implanted polymer surfaces, *Wear* 184 (1995) 213-222
- [1.54] **C. Allen, A. Bloyce, T. Bell**, Sliding wear behaviour of ion implanted ultra high molecular weight polyethylene against a surface modified titanium alloy Ti-6Al-4V, *Tribology International* 29 (1996) 521-534,
- [1.55] **A.J. Perry, R.R. Manory, R. Nowak, D. Rafaja**, Post-treatment of titanium nitride by ion implantation, *Vacuum* 49 (1998) 89-95
- [1.56] **Y.P. Sharkeev, S.J. Bull, A.J. Perry, M.L. Klingenberg, S.V. Fortuna, M. Michler, R.R. Manory, I.A. Shulepov**, On high dose nitrogen implantation of PVD titanium nitride, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5915–5920
- [1.57] **T. Xu, S. Yang, M. Chen, J. Tian, Q. Xue, J. Li, W. Guo**, Influence of nitrogen ion implantation on tribological properties of nanocrystalline diamond films, *Journal of Physics D: Applied Physics* 35 (2002) 788–793
- [1.58] **P. Budzynski, P. Tarkowski, P. Penkala**, Influence of nitrogen ion implantation on tribological properties of tool steel NC10, *Vacuum* 63 (2001) 731-736.
- [1.59] **D.M. Ruck, D. Boos, I. G. Brown**, Improvement in wear characteristics of steel tools by metal ion implantation, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 80-1 (1993) 233-236.
- [1.60] **B. Torp, B.R. Nielsen, A. Dodd, J. Kinder, C.M. Rangel, M.F. DaSilva, B. Courage**, Improvement of rolling contact fatigue life of ion implanted M50 steel, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 80 (1993) 246-249.
- [1.61] **C.A. Straede**, Application of ion implantation in tooling industry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 113 (1996) 161-166.
- [1.62] **D. Dowson**, A comparative study of the performance of metallic and ceramic femoral head components in total replacement hip joints, *Wear* 190 (1995) 171-183
- [1.63] **F.Z. Cui, Z.S. Luo**, Biomaterials modification by ion-beam processing, *Surface and Coatings Technology* 112 (1999) 278–285
- [1.64] **C. Karwat**, The effect of nitrogen ion irradiation on the operational temperature regime of working surfaces of electrical contacts, *Vacuum* 63 (2001) 665-669
- [1.65] **P.D. Prabhawalkar, D.C. Kothari, M.R. Nair, P.M. Raole**, XPS study at various temperature of nitrogen implanted copper, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 7 (1985) 147-150

- [1.66] **X. Zhou, H.D. Li, B.X. Liu**, Formation of noble-metal nitrides by nitrogen implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 39 (1989) 583-586
- [1.67] **E. Ma, B.X. Liu, X. Chen, H.D. Li**, Structural transformation induced by nitrogen implantation in thin metal films, *Thin Solid Films* 147 (1987) 49-55
- [1.68] **L.J. Cristina, R.A. Vidal, J. Ferrón**, Surface characterization of nitride structures on Cu(001) formed by implantation of N ions: An AES, XPS and LEIS study, *Surface Science* 602 (2008) 3454–3458
- [1.69] **A.H. Sari, M.K. Salem, A. Shoorche**, Effect of nitrogen ion implantation in copper, *Journal of Fusion Energy* 30 (2011) 323-327
- [1.70] **M.G. Moreno-Armenta, G. Soto**, Stability and electronic structure of intrinsic and intercalated copper nitride alloys, *Solid State Sciences* 10 (2008) 573-579
- [1.71] **M. Asano, K. Umeda, A. Tasaki**, *Japanese Journal of Applied Physics* 29, (1990) p.1985
- [1.72] **T. Maruyama, T. Morishita**, Copper nitride thin films prepared by radio-frequency reactive sputtering, *Journal of Applied Physics* 78 (1995) 4104-4107
- [1.73] **T. Maruyama, T. Morishita**, Copper nitride and tin nitride thin films for write-once optical recording media, *Applied Physics Letters* 69 (1996) 890-891
- [1.74] **R. Cremer, M. Witthaut, D. Neuschütz, C. Trappe, M. Laurenzis, O. Winkler, H. Kurz**, Deposition and characterization of metastable Cu<sub>3</sub>N layers for applications in optical data storage, *Mikrochimica Acta* 133 (2000) 299-302
- [1.75] **X.Q. Zhao, Y. F. Han, B.X. Liu**, Modification of oxidation resistance of copper films by shallow implantation, *Journal of Applied Physics* 90 (2001) 1638-1641
- [1.76] **Z.E. Horvath, G. Peto, Z. Paszti, E. Zsoldos, E. Szilagyi, G. Battistig, T. Lohner, G.L. Molnar, J. Gyulai**, Enhancement of oxidation resistance in Cu and Cu(Al) thin layers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 148 (1999) 868-871
- [1.77] **Q. An, L. Li, T. Hu, Y. Xin, R.K.Y. Fu, D.T.K. Kwok, X. Cai, P.K. Chu**, Comparison of oxidation resistance of copper treated by beam-line ion implantation and plasma immersion ion implantation, *Materials Chemistry and Physics* 116 (2009) 519-522
- [1.78] **A. Jimenez-Morales, J. C. Galvan, R. Rodriguez, J. J. De Damborenea**, Electrochemical study of the corrosion behaviour of copper surfaces modified by nitrogen ion implantation, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 550-557

- [1.79] **S.B. Wang, P.R. Zhu, W.J. Wang**, The microstructure and tribological properties of copper surfaces implanted with carbon ions, *Surface and Coatings Technology* 123 (2000) 173–176
- [1.80] **S. Saritas, R.P.M. Procter, V. Ashworth, W.A. Grant**, The effect of ion implantation on the friction and wear behaviour of a phosphor bronze, *Wear* 82 (1982) 233-255
- [1.81] **J. Mendez, P. Violan, M.F. Denanot**, Influence of nitrogen implantation on the fatigue properties of metals related to the nature of crack initiation mechanisms, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 19 (1987) 232-235
- [1.82] **O.A. Lambri, G. Sfinchez, J. Feugeas, F. Povolò**, Changes in the elasticity modulus and mechanical dynamical spectroscopy of nitrogen and argon implanted copper, *Surface and Coatings Technology* 70 (1995) 191-195
- [1.83] **I. Nakatsugawa, R. Martin, E. Knystautas**, Improving corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by nitrogen ion implantation, *Corrosion* 52 (1996) 921–926
- [1.84] **X. Tian, C. Wei, S. Yang, R. K. Fu, P. K. Chu**, Corrosion resistance improvement of magnesium alloy using nitrogen plasma ion implantation, *Surface and Coatings Technology* 198 (2005) 454–458
- [1.85] **G. Wu, K. Ding, X. Zeng, X. Wang, S. Yao**, Improving corrosion resistance of titanium-coated magnesium alloy by modifying surface characteristics of magnesium alloy prior to titanium coating deposition, *Scripta Materialia* 61 (2009) 269–272
- [1.86] **M. Kumar, R. Kumar, P.M. Raole, S.K. Gupta, D. Kumar, P.J. George**, Effect of plasma immersion ion implantation on the thermal stability of diffusion barrier layers, *Surface and Coatings Technology* 186 (2004) 77– 81



# **Chapitre 2**

## **Techniques expérimentales**





## 2.1 Le procédé d'implantation ionique développé par Quertech Ingénierie

### 2.1.1 Principe de fonctionnement

L'entreprise Quertech Ingénierie a développé et breveté [2.1] un équipement d'implantation ionique de taille réduite, pouvant être industrialisé facilement (Figure 2.1). Cet équipement est principalement composé d'une enceinte de traitement sous vide, d'une source d'ions, et d'un système permettant le déplacement des échantillons durant le traitement.

L'innovation apportée par ce procédé (commercialisé sous la marque déposée : Hardion<sup>+</sup>) réside dans l'utilisation d'une source d'ions produisant des ions multichargés, ce qui permet d'augmenter les effets de l'implantation ionique, comme nous le verrons par la suite.

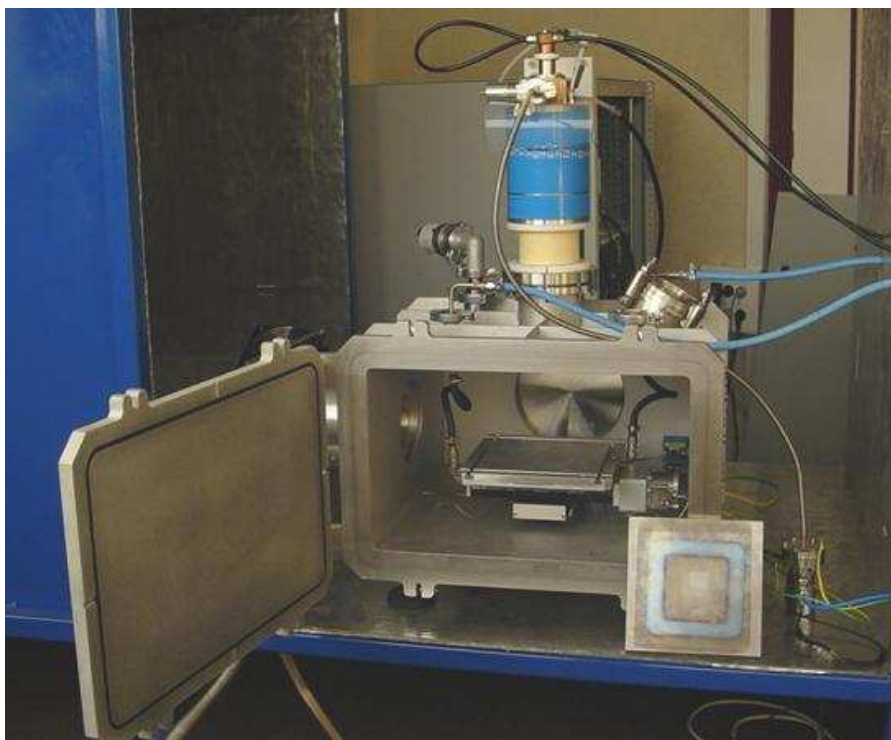


Figure 2.1 : Vue d'ensemble de l'équipement d'implantation ionique développé par Quertech Ingénierie

La source d'ions utilisée chez Quertech Ingénierie est une source à Résonance Cyclotronique Electronique, également appelée source E.C.R. Contrairement aux sources d'ions utilisées dans les implanteurs conventionnels (voir Chapitre 1.2), cette source n'utilise pas de filament pour produire les ions.

Le principe de fonctionnement d'une source E.C.R. est présenté Figure 2.2.

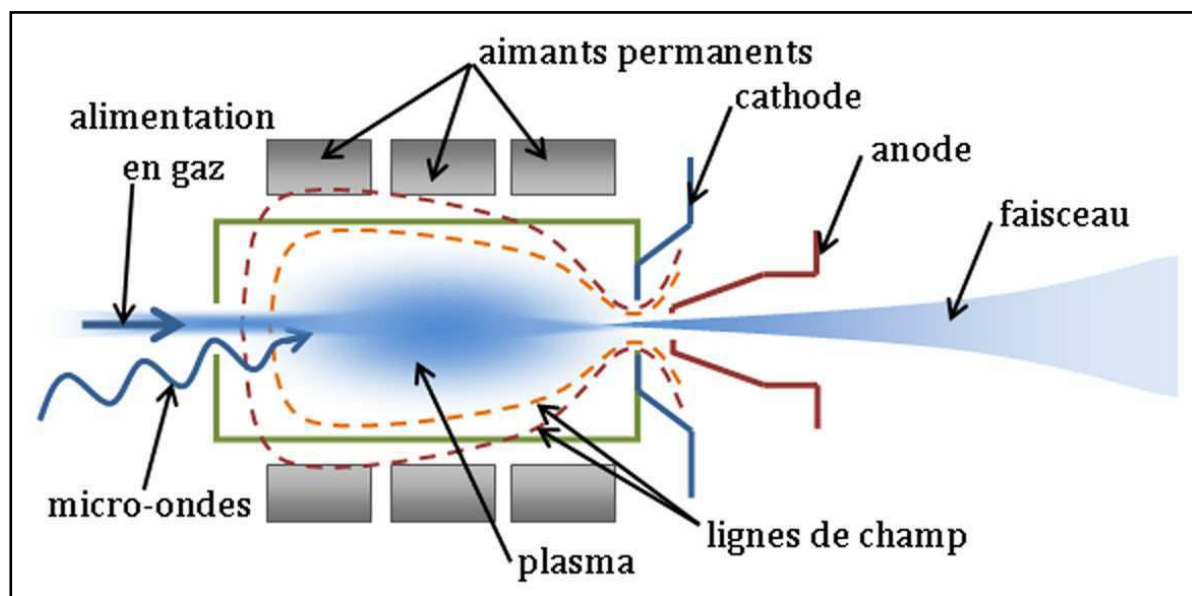


Figure 2.2 : Principe de fonctionnement d'une source d'ions de type E.C.R.

Un gaz est injecté dans la source. Pour cette étude, le gaz utilisé est de l'azote, mais d'autres gaz peuvent également être utilisés : hélium, argon, oxygène...

Une onde haute fréquence (ou micro-ondes) est également injectée dans la source E.C.R. Cette onde permet d'ioniser le gaz injecté : sous l'effet du champ électro-magnétique de l'onde, des électrons sont arrachés aux atomes gazeux, créant ainsi un plasma. Les ions ainsi créés peuvent être multichargés, c'est-à-dire qu'ils peuvent avoir perdu plusieurs électrons.

Le plasma obtenu est confiné dans la source E.C.R. grâce à des aimants permanents en alliage Néodyme-Fer-Bore. Ceux-ci présentent une induction rémanente élevée, d'environ 1,1 Tesla (à titre de comparaison, l'induction induite par le champ magnétique terrestre est de 47  $\mu$ T).

Les ions sont extraits de la source grâce à l'application d'une haute tension entre la cathode et l'anode, appelée tension d'extraction. Le faisceau d'ions est ainsi créé et les ions sont implantés dans l'échantillon.

La profondeur d'implantation des ions dans l'échantillon dépend de l'énergie de ceux-ci. Or, cette énergie dépend de deux facteurs : la tension d'extraction et la charge de l'ion.

La présence d'ions multichargés est donc un avantage car ceux-ci permettent d'obtenir une plus grande profondeur d'implantation. Pour une même tension d'extraction, un ion multichargé aura une énergie d'autant plus importante que sa charge est élevée :

$$E = q \cdot V$$

Avec :

$E$  : énergie de l'ion (eV)

$q$  : charge de l'ion (ou degré d'ionisation)

$V$  : tension d'extraction (V)

Un ion chargé  $3^+$  sera donc implanté à une profondeur environ trois fois supérieure à celle d'un ion monochargé.

Le faisceau d'ions azote utilisé pour cette étude est composé d'états de charge allant du  $N^+$  au  $N^{5+}$ . Pour la source E.C.R. utilisée chez Quertech Ingénierie, la répartition des différents états de charge sont présentés Figure 2.3 (réalisée d'après les données du fabricant de la source E.C.R.).

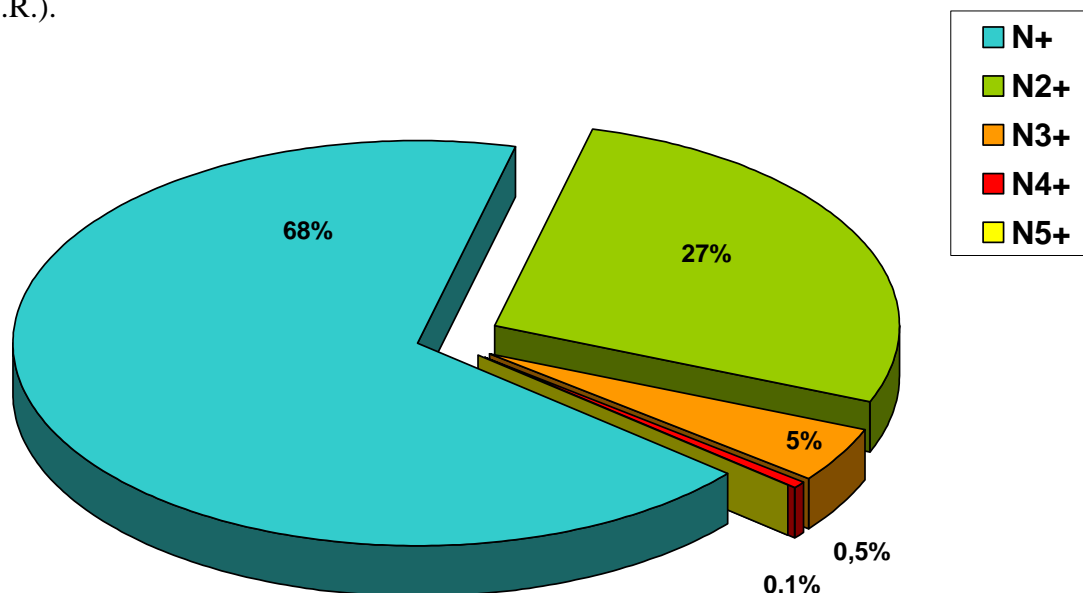


Figure 2.3 : Répartition des états de charge des ions azote dans la source E.C.R.

L'échantillon à implanter est placé à l'intérieur de l'enceinte sous vide (Figure 2.4). Il est fixé à un porte-pièce refroidi par un système de circulation d'eau afin d'évacuer l'énergie thermique apportée par le faisceau. En effet, lorsque les ions pénètrent le matériau traité, l'énergie cinétique de ceux-ci est transformée en énergie calorifique, ce qui peut induire une augmentation de la température.

Le porte-pièce est une table capable de se translater en (X, Y) suivant une amplitude et une vitesse qui peuvent être contrôlées. La vitesse et l'amplitude des tables permettent au faisceau d'ions de balayer la surface à traiter. En modifiant ces deux paramètres, il est possible de contrôler la température à la surface de l'échantillon : pour l'utilisation d'amplitudes grandes et de vitesses rapides, le système de refroidissement est suffisant pour que la température de l'échantillon ne dépasse pas  $100^{\circ}\text{C}$  durant l'implantation. La source E.C.R. délivrant toujours la même quantité d'ions par unité de temps et de surface, il est donc possible de modifier la quantité d'ions implantée dans l'échantillon en modifiant les paramètres de balayage et le nombre de passages réalisés.

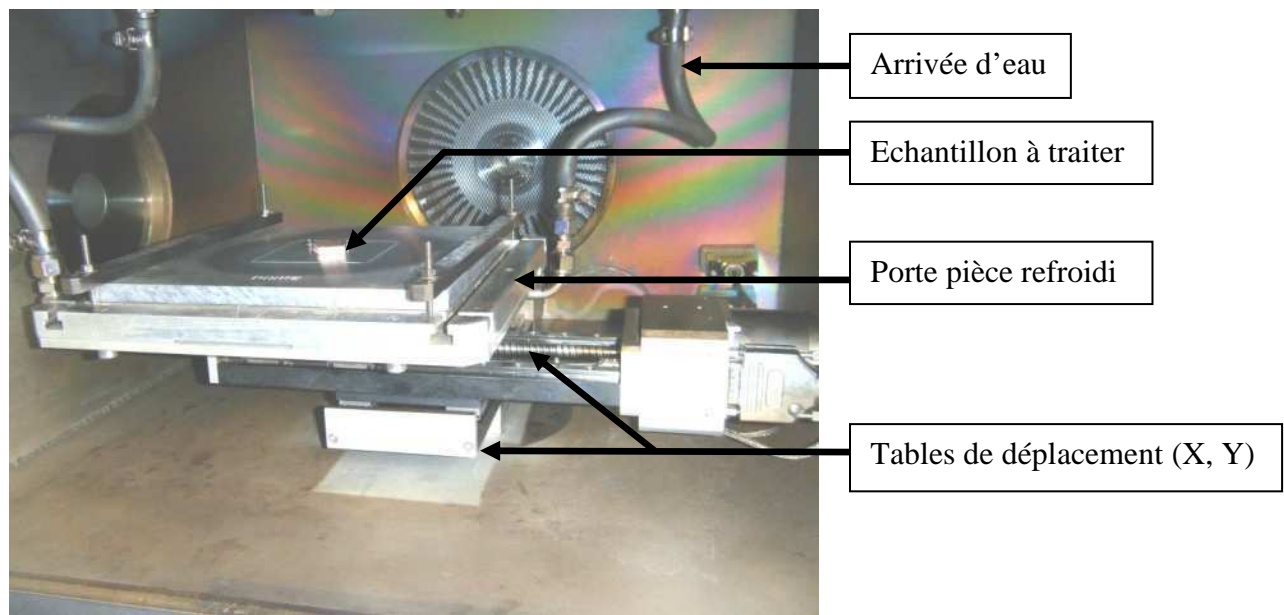


Figure 2.4 : Vue de l'intérieur de l'enceinte de traitement

Le déroulement d'un traitement à l'aide du dispositif mis au point par Quertech Ingénierie est le suivant :

- Bridage des échantillons à implanter sur le porte-pièce
- Mise sous vide de l'enceinte de traitement (jusqu'à atteindre un vide de  $5.10^{-5}$  mbar)
- Mise en route de la source E.C.R. (injection du gaz, de l'onde H.F. et application de la tension d'extraction)
- Implantation d'une certaine quantité d'ions (ajustée grâce aux paramètres de balayages X, Y)
- Arrêt de la source E.C.R.
- Remise à la pression atmosphérique de l'enceinte et récupération des échantillons implantés.

Comme il a été souligné au cours du Chapitre 1, tous les matériaux peuvent être traités par ce procédé (métaux, céramiques, polymères) et Quertech Ingénierie a acquis une expertise sur le traitement de nombre d'entre eux. Certains travaux ont donné lieu à des publications scientifiques [2.2], des communications au cours de conférences internationales [2.3, 2.4, 2.5], ou à des soutenances de thèses [2.6, 2.7].

### 2.1.2 Paramètres d'implantation

Durant cette étude, les échantillons ont été implantés avec de l'azote accéléré par une tension d'extraction de 35 kV. En raison de leur état de charge variable (Figure 2.3), les ions d'azote ont donc été implantés simultanément avec des énergies allant de 35 à 175 keV. L'énergie moyenne se situe autour de 50 keV.

En raison de l'aspect industriel de ces travaux, la priorité est d'identifier quels sont les paramètres d'implantation permettant d'obtenir les propriétés les plus intéressantes. Or, l'étude bibliographique a permis de démontrer que les propriétés pouvaient être modifiées de manière significative avec des doses d'implantation comprises entre  $1.10^{17}$  et  $2.10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>. Cependant, en raison des spécificités de l'implanteur utilisé pour cette étude, les doses d'implantations supérieures à  $1.10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> demandent un temps beaucoup trop long pour être envisagées comme traitement qui serait industriellement viable. Il a donc été décidé d'étudier différentes doses d'implantations comprises entre  $7.10^{16}$  et  $7.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. Ainsi, même si la méthode d'implantation est différente, les principaux paramètres d'implantation pour le cuivre sont proches de ceux utilisés dans les travaux de Sari [2.8] et de Saritas [2.9]. Il sera alors possible de comparer les résultats obtenus dans le cadre de cette étude avec ceux obtenus par ces deux auteurs.

Dans un souci de lisibilité, la dose d'implantation de référence sera fixée à  $1.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. Ainsi, dans la suite de cette étude, les doses seront exprimées dans l'unité " $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>", et lorsque nous parlerons d'une dose  $n$ , il s'agira d'une dose de  $n.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Exemple : la dose 2,7 correspondra à  $2,7.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

### 2.1.3 Simulation de l'implantation réalisée

Le logiciel SRIM 2008 est un programme de simulation Monte-Carlo qui permet de simuler une implantation ionique en calculant le ralentissement et la trajectoire d'ions pénétrant un matériau [2.10]. Ce logiciel a été utilisé afin de calculer la profondeur moyenne d'implantation des ions azote dans le cuivre (Figure 2.5). Cependant, ce logiciel ne permet de faire des simulations que pour une seule énergie. Or, comme nous l'avons précisé précédemment, la spécificité de la source E.C.R. utilisée par Quertech Ingénierie est qu'elle permet de délivrer plusieurs états de charge simultanément, induisant une implantation simultanée d'ions ayant des énergies différentes. Le logiciel SRIM 2008 n'est alors plus suffisant pour calculer la profondeur d'implantation dans le cadre d'une implantation avec une source E.C.R.

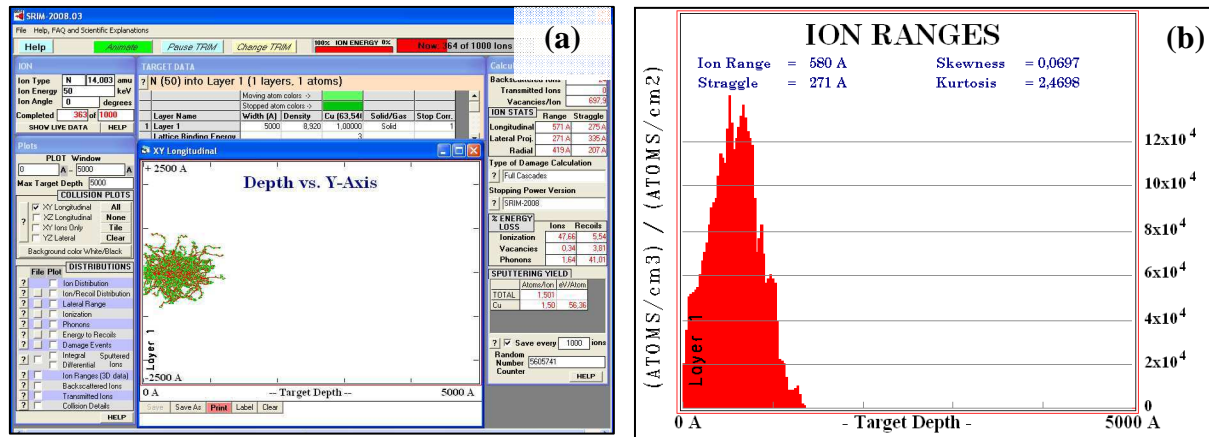


Figure 2.5 : Logiciel SRIM 2008 : aperçu du logiciel (a) et simulation de la distribution en profondeur d'ions azote implantés à 50 keV dans du cuivre (b)

Quertech Ingénierie a donc développé son propre outil de simulation, permettant de prévoir les profondeurs d'implantation atteintes par son procédé Hardion<sup>+</sup>. Pour réaliser celui-ci, il a fallu se baser sur les résultats donnés par le logiciel SRIM 2008 (distribution des ions en profondeur, taux de pulvérisation...) pour différentes énergies d'implantation, et intégrer l'ensemble de ces résultats dans un outil permettant de calculer la distribution en profondeur des ions implantés, tout en tenant compte de la répartition des états de charges des ions délivrés par la source E.C.R. (Figure 2.6).

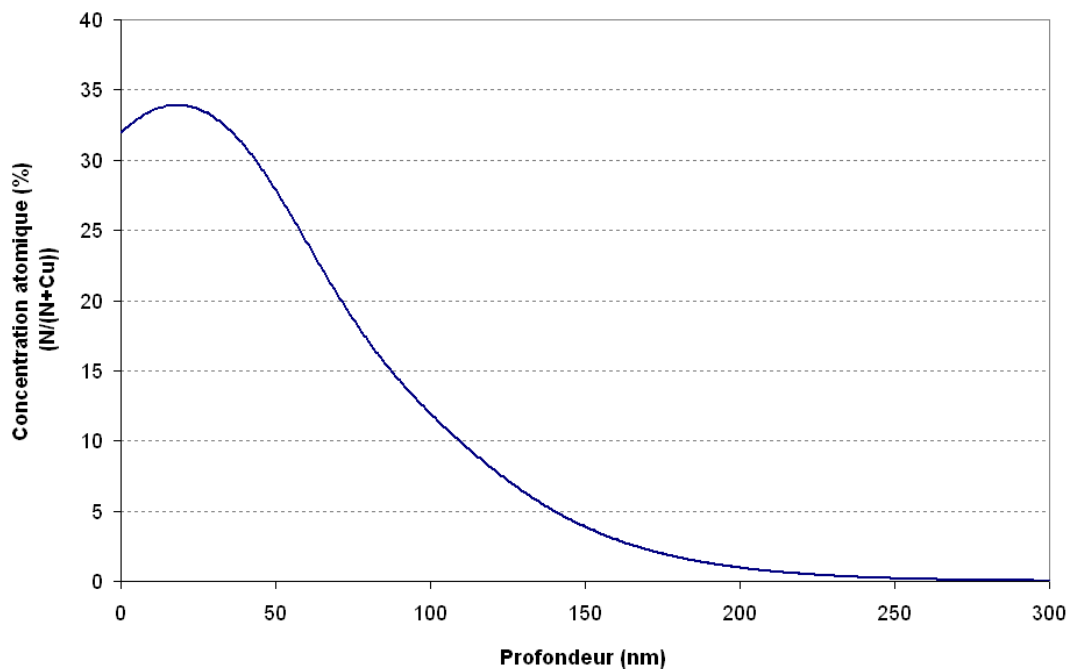


Figure 2.6 : Profil de concentration d'ions azote implantés dans le cuivre obtenu par l'outil de simulation développé par Quertech Ingénierie

## 2.2 Préparation des échantillons

En raison du caractère industriel de cette étude, les matériaux étudiés ont tous été achetés dans le commerce, et aucun recuit n'a été effectué. Ainsi, les résultats obtenus sont représentatifs de ce qu'il est possible d'obtenir sur des pièces réelles.

Selon les tests à réaliser sur les échantillons, deux types de polissage ont été effectués (Tableau 2.1), qui diffèrent seulement lors de l'étape de finition :

- Polissage dit "électrolytique" : polissage au papier SiC jusqu'à un grain P-4000 (norme FEPA [2.11]) puis polissage de finition sur polisseuse électrolytique afin d'enlever tout phénomène d'écrouissage de la surface.
- Polissage dit "mécanique" : polissage au papier SiC jusqu'à un grain P-4000 puis polissage de finition avec une solution de silice colloïdale (taille de grain : 0,07 $\mu$ m) sur polisseuse rotative.

La première méthode a été principalement appliquée aux échantillons destinés à subir des caractérisations de surface nécessitant une absence totale d'écrouissage et/ou un état de surface sans aucune rayure (AFM, EBSD, nano-SIMS). Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas d'obtenir des surfaces polies électrolytiquement supérieures à 1cm<sup>2</sup>, en raison des limites liées à la polisseuse électrolytique. Seuls certains échantillons de cuivre ont été polis de cette façon.

La seconde méthode de polissage a été utilisée pour les échantillons nécessitant une surface polie suffisamment importante (tests tribologiques, électrochimiques...). Celle-ci a été utilisée pour polir des échantillons de magnésium, de cuivre, de laiton, et de bronze.

Polissage « électrolytique »	Polissage « mécanique »
Papier SiC P-800	
Papier SiC P-1200	
Papier SiC P-2500	
Papier SiC P-4000	
Polissage électrolytique	Polissage sur feutre avec solution de silice colloïdale

Tableau 2.1 : Les différentes étapes du polissage

## 2.3 Caractérisations microstructurales

### 2.3.1 Microscopie optique

Afin de réaliser des observations de la microstructure des matériaux étudiés, un microscope de marque LEICA DMRM a été utilisé. Celui-ci est équipé de plusieurs objectifs permettant des grossissements de x50 à x1000, reliés à une caméra CCD.

Si besoin, la microstructure des échantillons peut être révélée grâce à une attaque chimique. Pour les alliages cuivreux, le réactif d'attaque utilisé est une solution de chlorure ferrique. Celle-ci est composée de 5 g de  $\text{FeCl}_3$ , 2  $\text{cm}^3$  de  $\text{HCl}$ , et de 95  $\text{cm}^3$  de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . L'échantillon est plongé une dizaine de secondes dans cette solution afin de révéler sa microstructure.

Pour le magnésium, du nital (10  $\text{cm}^3$  de solution  $\text{HNO}_3$  à 68% + 200  $\text{cm}^3$  de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) a été utilisé comme réactif d'attaque.

### 2.3.2 Microscopie à force atomique

La topographie de surface de certains échantillons a été analysée grâce à un microscope à force atomique (ou AFM) de marque BRUKER. Le principe de fonctionnement de ce microscope est basé sur la mesure des forces d'interaction entre l'échantillon et une pointe en silicium fixée à l'extrémité d'un micro-levier (cantilever), comme schématisé Figure 2.7. Sous l'effet de l'attraction des forces de Van Der Waals, la pointe va interagir avec la surface de l'échantillon, entraînant une déflexion du micro-levier. La déflexion du micro-levier peut être détectée de plusieurs façons :

- mesure de la déflexion d'un laser se réfléchissant à l'extrémité du micro-levier
- mesure du signal électrique émis par le micro-levier en matériau piézoélectrique
- mesure du changement de capacité entre deux électrodes dont l'une est sur le micro-levier
- mesure des interférences entre la lumière réfléchi sur le micro-levier et celle réfléchi par l'interface air/fibre optique

L'AFM utilisé pour cette étude fonctionne grâce à la dernière des méthodes ci-dessus.



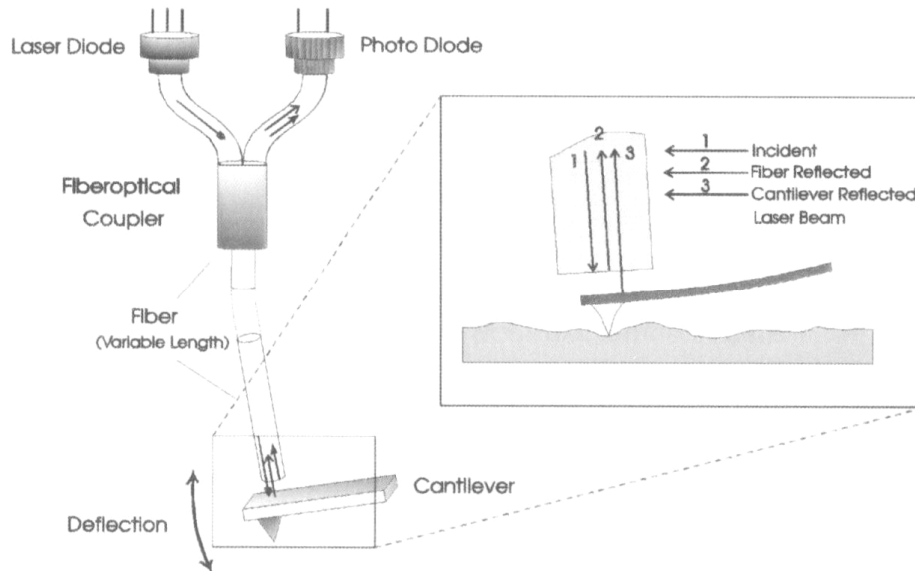


Figure 2.7 : Schéma de principe de la détection par interférométrie de la déflexion du micro-levier de l'AFM

### 2.3.3 Diffraction des rayons X en incidence rasante

La diffraction des rayons X en incidence rasante (ou GIXRD : Grazing Incidence X-Ray Diffraction) est une technique permettant d'obtenir des informations sur la structure cristallographique de l'extrême surface du matériau étudié. L'utilisation d'un angle d'incidence très faible (généralement inférieur à  $3^\circ$ ) entraîne une faible pénétration des rayons X dans le matériau, ce qui permet de limiter l'analyse aux couches superficielles du matériau.

Lorsqu'un rayon X pénètre dans un cristal (Figure 2.8), celui-ci est diffracté si l'angle d'incidence du rayon X satisfait la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Avec :

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire (séparant deux plans consécutifs {hkl}) (en Å)

$\theta$  : angle d'incidence des rayon X (en  $^\circ$ )

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X incidents (en Å)

$n$  : ordre de la diffraction (nombre entier)

La position des pics du diffractogramme obtenu permet alors d'identifier les phases cristallines présentes dans le matériau étudié.

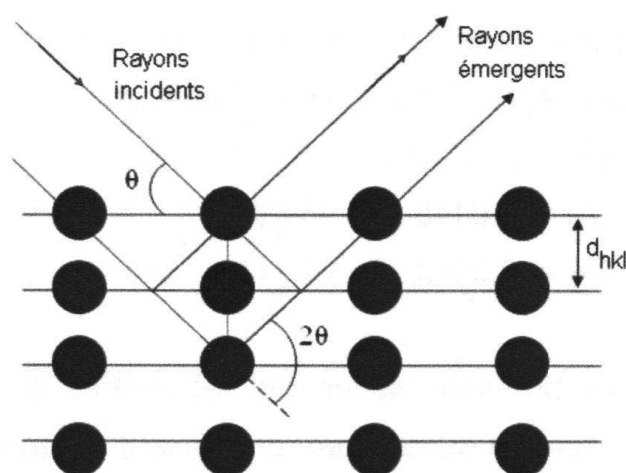


Figure 2.8 : Schéma de principe illustrant la loi de Bragg

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est de marque BRUKER D8 Advance. La source à rayons X est une anticathode en cuivre délivrant une raie  $K\alpha_1$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Les analyses ont été réalisées avec des angles d'incidences compris entre  $1^\circ$  et  $5^\circ$ .

#### 2.3.4 Microscopie électronique à balayage et diffraction des électrons rétrodiffusés

Les observations effectuées au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées au centre commun de microscopie de l'université de Rennes 1 (CMEBA).

Parmi les deux MEB dont dispose le centre, nous avons utilisé le JSM 6400, car celui-ci est à la fois équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie (ou EDS) OXFORD LinkINCA et d'un dispositif de diffraction d'électrons rétrodiffusés (ou EBSD pour Electron Back Scattered Diffraction) permettant d'obtenir des informations locales sur l'orientation cristallographique des différents grains constituant le matériau (également appelée "texture").

Le principe de cette technique est le suivant :

Un faisceau d'électrons focalisé est envoyé sur l'échantillon à analyser. Une partie des électrons est diffusée tandis qu'une autre partie est rétrodiffusée (Figure 2.9). Certaines familles de plans cristallins du matériau peuvent satisfaire la loi de Bragg (voir partie 2.3.3) et donc diffracter les électrons rétrodiffusés. L'intersection entre les cônes de diffraction et un écran phosphorescent engendrent deux lignes parallèles délimitant une bande qui est appelée bande ou ligne de Kikuchi (Figure 2.10).

Les diffractogrammes obtenus sont un ensemble de lignes de Kikuchi correspondant aux familles de plans cristallins qui diffractent. Une acquisition de l'image obtenue sur l'écran

phosphorescent (Figure 2.11) est possible grâce à une caméra CCD. Un logiciel de traitement d'image permet d'indexer les plans diffractants et de cartographier la texture du matériau.

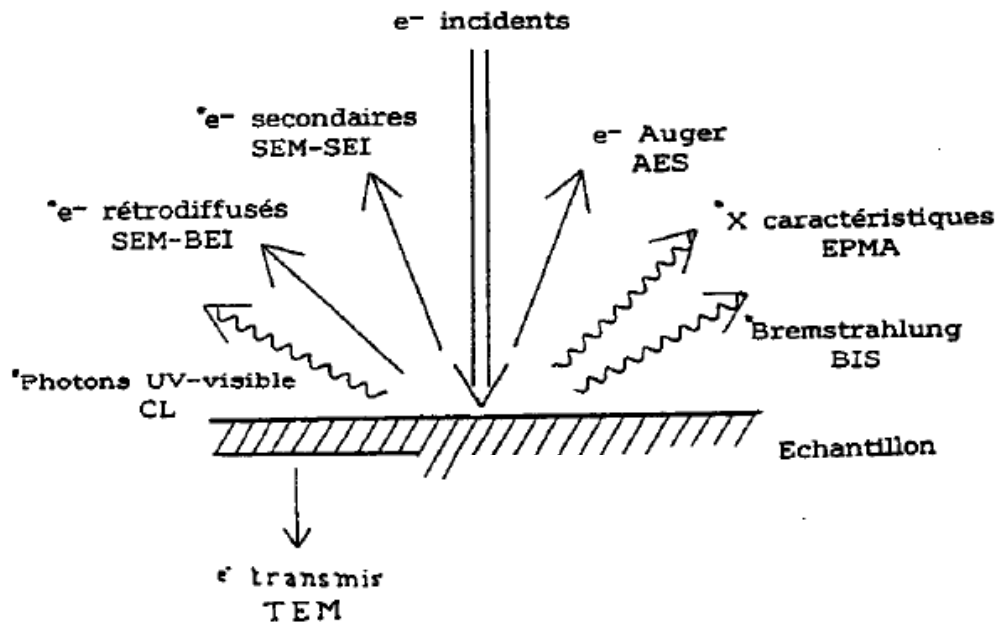


Figure 2.9 : Emissions utilisables et utilisées en microscopie électronique, produites sous l'impact d'un faisceau d'électrons.

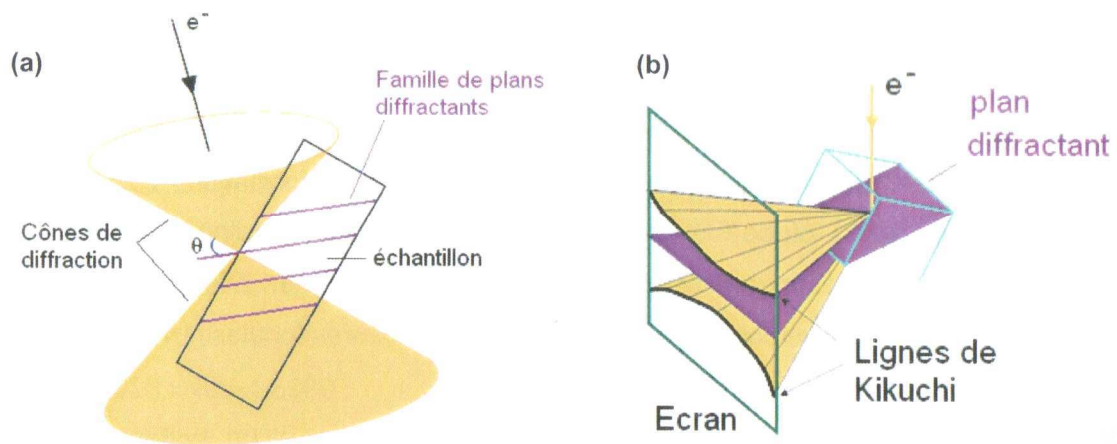


Figure 2.10 : Cônes de diffraction des électrons (a) et formation des lignes de Kikuchi sur l'écran phosphorescent (b)

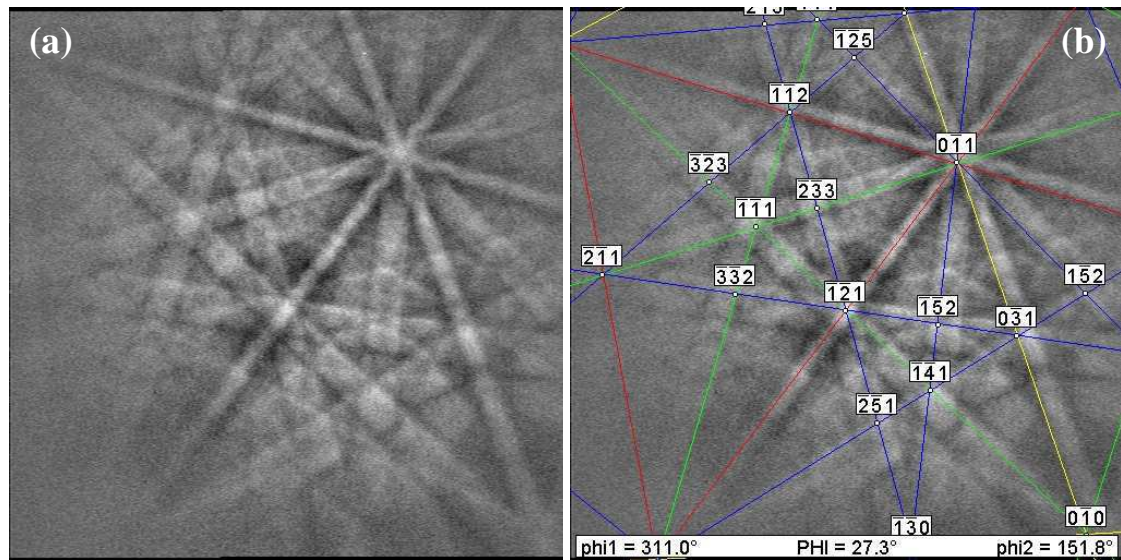


Figure 2.11 : Diffractogramme formé par les lignes de Kikuchi lors de l'analyse EBSD du cuivre avant (a) et après (b) indexation des plans diffractants.

Soulignons que cette technique est très sensible à l'état de surface de l'échantillon analysé. En effet, les matériaux présentant un écrouissage de surface trop important ne permettent pas d'obtenir de clichés de diffraction (à cause du grand nombre de dislocations qui interfèrent avec les électrons rétrodiffusés). La qualité des clichés de diffraction est donc inversement proportionnelle à l'écrouissage de la surface du matériau.

## 2.4 Caractérisation des propriétés mécaniques

### 2.4.1 Nano-indentation

La nano-indentation est un dérivé de la mesure de dureté classique. Le principe de l'essai de dureté consiste à faire pénétrer dans la pièce à étudier un indenteur fait dans un matériau dur, en appliquant sur celui-ci une force normale à la surface de l'échantillon. L'indenteur va laisser une empreinte à la surface du matériau étudié, qui pourra être mesurée.

La dureté est alors calculée à partir de la force appliquée et de la surface de l'empreinte.

En fonction de la géométrie de l'indenteur, différentes normes de dureté ont été établies (Tableau 2.2). Signalons que l'essai de dureté a été inventé par Johan August Brinell en 1900, mais que c'est l'essai Vickers, inventé en 1925, qui est le plus couramment utilisé.

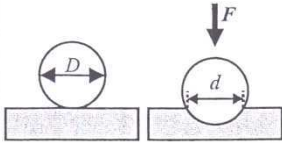
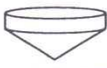
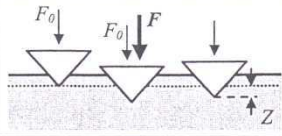

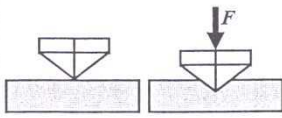
Méthode d'essai	Géométrie de pénétrateur	Charge F	Principe d'essai	Paramètre mesuré	Dureté
Brinell	Bille d'acier trempé ou de carbure de tungstène	500 à 3000 kgf		Diamètre de l'empreinte (d)	$HB = \frac{2F}{\pi D \left( D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)}$
Rockwell C	Cône de diamant d'angle au sommet de 120° 	Précharge $F_0$ de 10 kgf ; $F = 150$ kgf		Profondeur de l'empreinte (Z)	$HRC = f(Z)$
Rockwell B	Bille d'acier trempé	Précharge $F_0$ de 10 kgf ; $F = 100$ kgf	Même principe que Rockwell C	Profondeur de l'empreinte (Z)	$HRB = f(Z)$
Vickers	Pyramide de diamant à base carrée ; angle entre les faces opposées : 136° 	5 à 100 kgf (microdureté 5 à 1000 gf)		Diagonale de l'empreinte (d)	$HV = \frac{1,854F}{d^2}$  Unités : F [kgf] d [mm] HV [MPa]

Tableau 2.2 : Exemples de différents essais normalisés de dureté

La nanoindentation a été développée pour répondre à la demande croissante de tests permettant de caractériser les couches minces. Celle-ci permet d'effectuer des tests de dureté à l'échelle sub-micrométrique, voire nanométrique. Cependant, la mesure directe de l'empreinte résiduelle n'étant plus possible par microscopie optique, il a été nécessaire d'équiper l'appareil d'indentation afin de pouvoir mesurer la profondeur de pénétration de l'indenteur en fonction de la force appliquée, et d'en déduire ainsi la surface de l'empreinte, et par conséquent, la dureté.

Pour la nano-indentation, l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau est le paramètre clé de l'analyse mécanique de l'essai. Il convient donc de maîtriser parfaitement la géométrie de l'indenteur, c'est la raison pour laquelle l'indenteur le plus utilisé en nanoindentation est l'indenteur pyramidal à base triangulaire de type Berkovich (Figure 2.12). Celui-ci présente l'avantage de pouvoir être taillé avec beaucoup plus de précision qu'un indenteur Vickers.

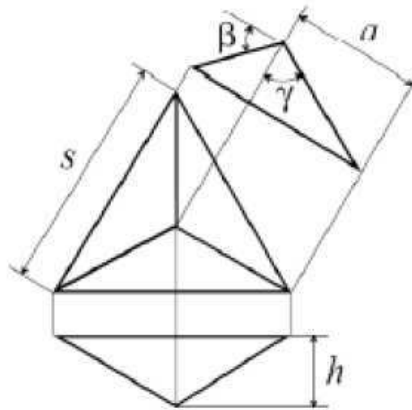


Figure 2.12 : Géométrie de l'indenteur Berkovich

Lors d'un essai de nano-indentation, la dureté est donnée par la relation suivante :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c}$$

Avec :

$H$  : dureté

$F_{max}$  : force maximale atteinte durant l'essai (en N)

$A_c$  : aire de contact projetée (en mm<sup>2</sup>)

L'aire de contact projetée est directement proportionnelle à la hauteur de contact entre l'indenteur et le matériau :  $h_c$ . Pour un indenteur Berkovich parfait,  $A_c$  vaudrait :

$$A_c = 24,56 h_c$$

Cependant, la valeur de  $h_c$  est très difficile à déterminer, et son estimation à partir de la courbe charge-déplacement (Figure 2.13) est l'une des principales préoccupations des travaux menés depuis quelques décennies sur la nano-indentation. Le modèle développé par Oliver & Pharr en 1992 [2.12] est celui le plus couramment utilisé, et tous les calculs effectués par les nano-

indenteurs actuels sont basés sur cette modélisation. Les principales valeurs nécessaires au calcul de la dureté selon le modèle d'Oliver & Pharr sont présentées Figure 2.14. Les nano-indenteurs utilisés actuellement mesurent uniquement la profondeur atteinte et la force appliquée. Or, pour une force appliquée  $P$ , la hauteur de contact  $h_c$  peut varier entre la profondeur maximale atteinte par l'indenteur  $h_{max}$  et la profondeur de l'empreinte résiduelle après décharge  $h_r$ . Le modèle d'Oliver & Pharr, qui repose sur la détermination précise du déplacement élastique de la surface  $h_s$  pendant la mesure, permet d'obtenir  $h_c$  de manière précise.

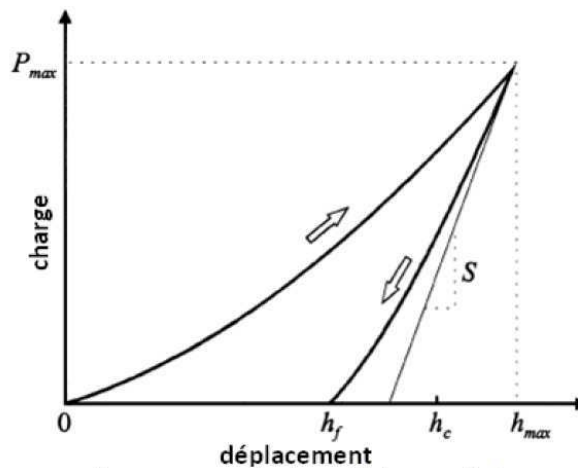


Figure 2.13 : Courbe charge-déplacement caractéristique d'un essai de dureté

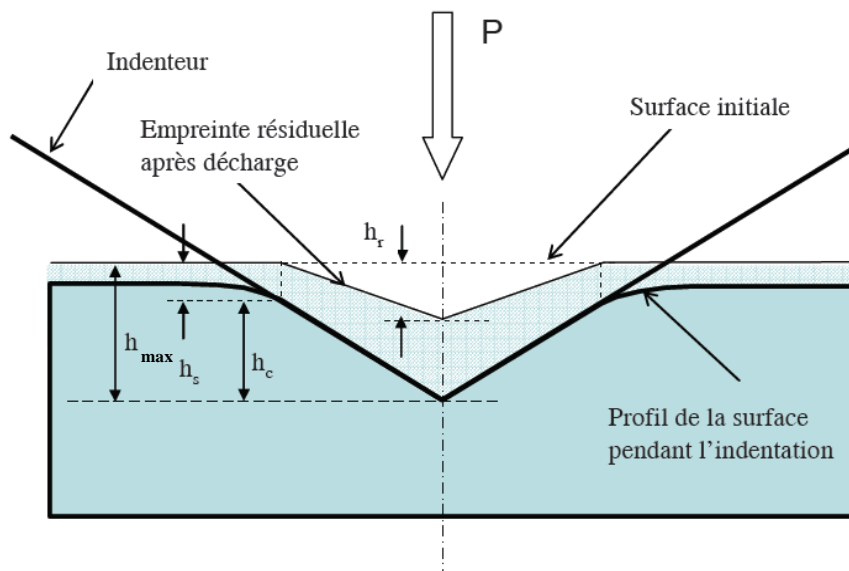


Figure 2.14 : Schéma transversal de l'indenteur et du matériau pendant la nano-indentation

Deux méthodes de mesures sont disponibles sur la plupart des nano-indenteurs actuels :

- L'indentation simple, permettant d'obtenir une simple courbe charge-déplacement identique à celle présentée Figure 2.14, et donnant une valeur de dureté pour une profondeur donnée.
- La mesure en raideur continue (ou Continuous Stiffness Measurement), qui est une méthode de mesure basée le principe de la rhéologie fréquentielle. Une petite oscillation harmonique d'une amplitude de quelques nanomètres est appliquée à l'indenteur durant toute la phase de chargement (Figure 2.15). La raideur de contact est alors obtenue en mesurant le déphasage et l'amplitude des signaux de force et de déplacement. Cette méthode permet de déterminer l'évolution des propriétés (dureté, module d'Young) en fonction de la profondeur.

C'est cette méthode (Continuous Stiffness Measurement) qui a été utilisée pour toutes les mesures de nano-indentation effectuées dans le cadre de cette thèse, car le profil d'implantation peut influencer les propriétés mécaniques et induire un gradient de dureté. Les mesures ont été effectuées sur un nano-indenteur NHT de chez CSM instruments, avec les paramètres suivants :

- Pointe Berkovich en diamant
- Charge max : 200 mN
- Fréquence de l'oscillation sinusoïdale: 10 Hz
- Amplitude de l'oscillation sinusoïdale : 2 mN

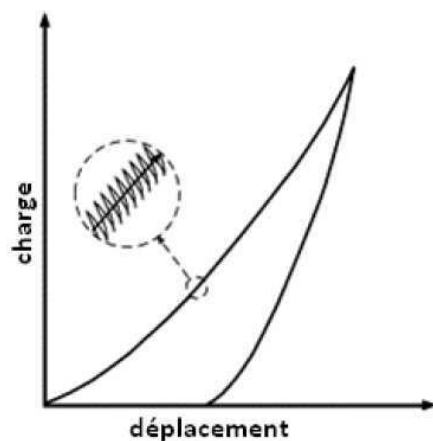


Figure 2.15 : Exemple d'oscillations effectuées lors d'une mesure en raideur continue

L'appareil a été étalonné sur un échantillon de cuivre pur recuit.

Afin d'obtenir un résultat représentatif de l'ensemble de la surface de l'échantillon, 15 à 17 mesures ont été effectuées sur chacun des échantillons étudiés. L'ensemble des points (profondeur, dureté) ainsi obtenu est échantillonné avec une période de 5 nm, ce qui permet de calculer un profil de dureté moyen correspondant à l'échantillon analysé (Figure 2.16).



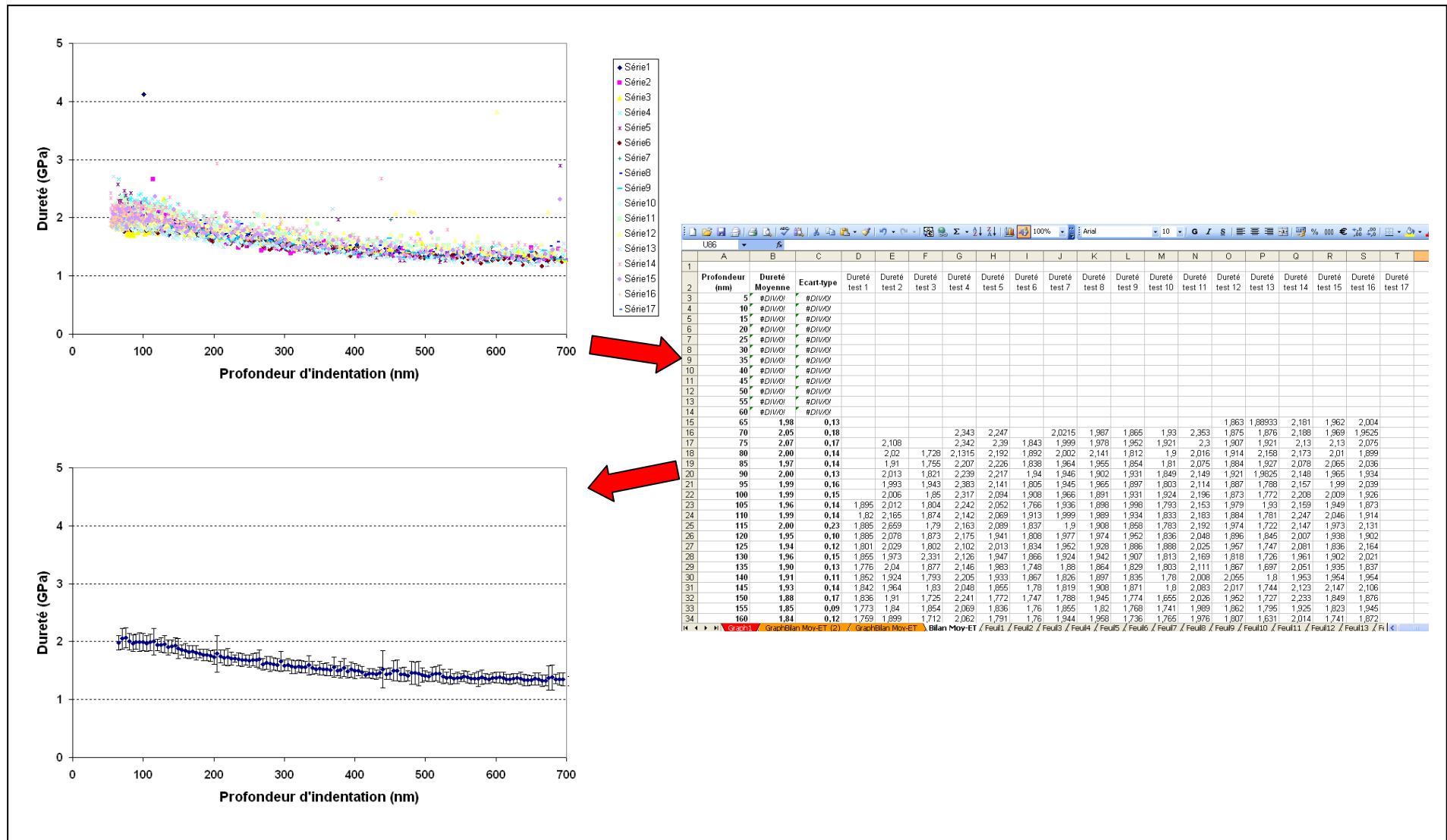


Figure 2.16 : Méthode utilisée pour moyenner les courbes dureté-profondeur obtenues par nano-indentation

### 2.4.2 Analyse des propriétés tribologiques

La tribologie est la science qui étudie l'interaction entre les surfaces, qu'elle soit de nature statique ou dynamique. Ainsi, les phénomènes de friction, d'usure, et de lubrification en font partie. Officiellement créée en 1967, cette science complexe concerne de nombreuses applications. On estime que 10% à 30% de la production mondiale en énergie est perdue sous forme de chaleur produite par le frottement [2.13].

Dans le cadre de ces travaux, trois phénomènes tribologiques ont principalement été étudiés : le coefficient de frottement, la résistance à l'usure abrasive et le taux d'usure.

#### *a) Analyse du coefficient de frottement et de la résistance à l'usure abrasive*

Le coefficient de frottement d'un couple de matériaux est défini ainsi (voir Figure 2.17) :

Soit un objet (1) soumis à une charge  $N$  verticale. Une force  $T$  est appliquée latéralement à cet objet de manière à le faire glisser sur le support (2) à une vitesse  $V$  constante. Une force de réaction  $R$  vient alors compenser les deux premières forces :

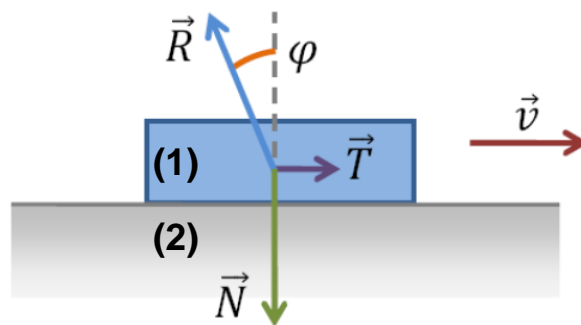


Figure 2.17 : Schéma de définition du coefficient de frottement

Le coefficient de frottement  $f$  du système est alors :

$$f = \tan\varphi = \frac{\|\vec{T}\|}{\|\vec{N}\|}$$

Le coefficient de frottement des échantillons a été déterminé sur un tribomètre de la marque CSM instruments (Figure 2.18). Il s'agit d'un tribomètre de type "ball-on-disk" dont le

principe est schématisé Figure 2.19 : l'échantillon à analyser est fixé sur un support rotatif tournant à la vitesse  $V$ . Une bille soumise à une charge statique  $P$  vient au contact de l'échantillon. Ce point de contact est éloigné d'une distance  $R$  de l'axe de rotation du support. La force tangentielle induite par le frottement est alors mesurée par un capteur et le coefficient de frottement est ainsi calculé. Les paramètres à déterminer pour la mesure du coefficient de frottement sur un tribomètre "ball-on-disk" sont :

- le diamètre et le matériau de la bille antagoniste
- la charge appliquée
- la vitesse et le rayon de rotation
- la durée de la mesure (exprimée en distance parcourue, en nombre de tours, ou en unités de temps)



Figure 2.18 : Photo du tribomètre utilisé

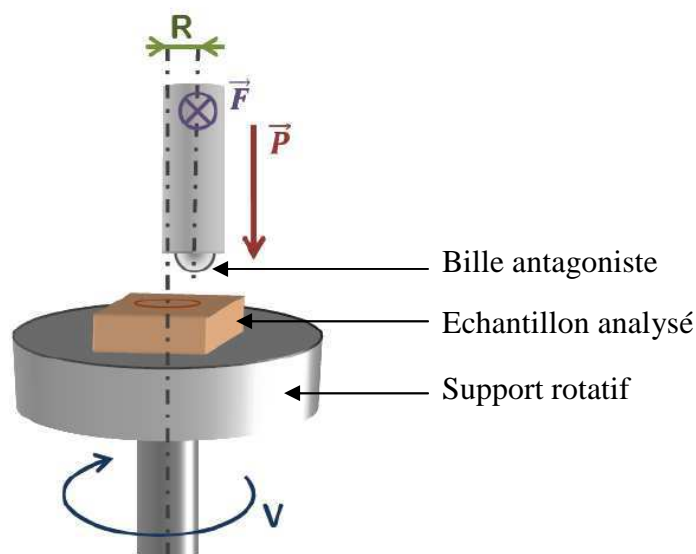


Figure 2.19 : Principe d'une mesure "ball-on-disk"

Il est également possible de modifier les paramètres de la mesure en utilisant une cuve permettant un test lubrifié, en injectant un gaz dans l'enceinte de mesure ou encore en modifiant l'hygrométrie.

Le logiciel d'acquisition permet d'obtenir à l'issue du test un graphique (Figure 2.20) représentant le coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue (ou du nombre de tours effectués). Ce logiciel permet également d'obtenir plusieurs grandeurs caractéristiques telles que :

- les coefficients de frottement au début et à la fin du test
- les coefficients de frottement min, max et moyens sur une distance déterminée
- la distance (ou nombre de tours) avant l'apparition du phénomène d'usure abrasive

L'usure abrasive est un phénomène pouvant se produire lors du frottement entre deux matériaux. Sous l'effet de ce frottement, des débris sont arrachés de la surface d'un des deux matériaux. Ces débris jouent alors le rôle d'un abrasif, entraînant une usure à trois corps. Lors d'un test tribologique "ball-on-disk", l'apparition de ce phénomène est aisément identifiable car le coefficient de frottement augmente brutalement (voir exemple sur la Figure 2.20).

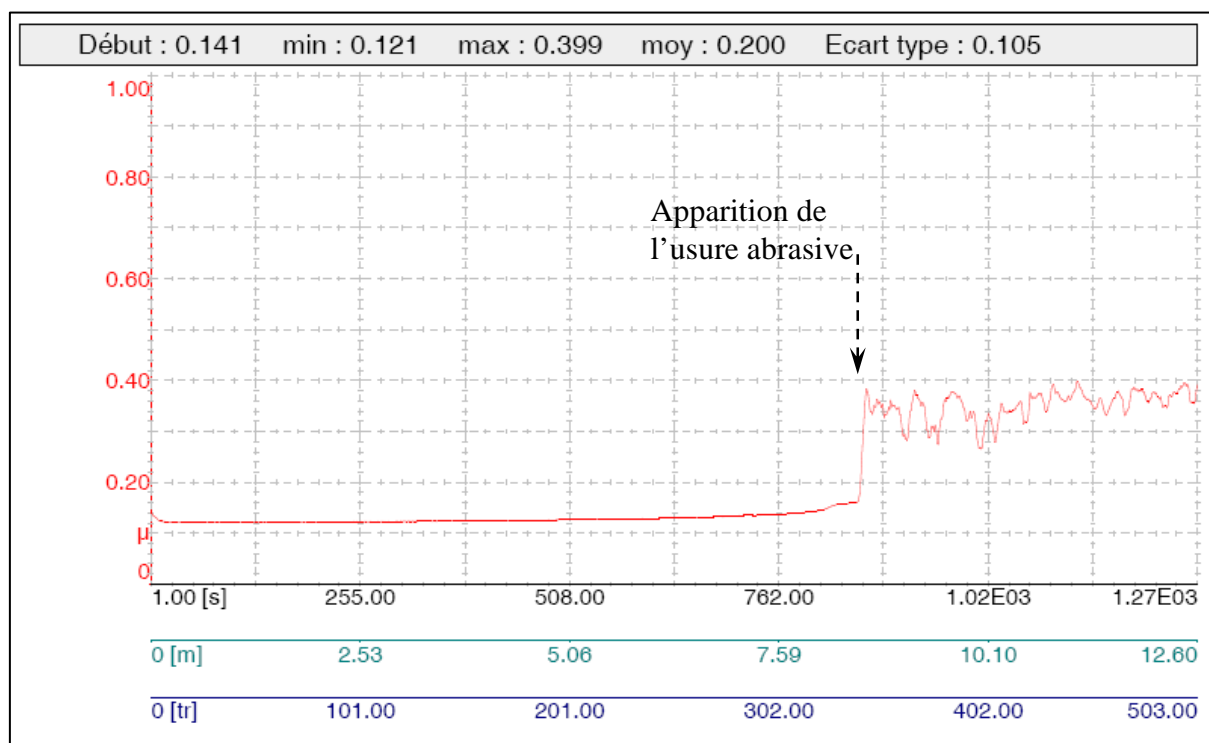


Figure 2.20 : Exemple de graphique obtenu après un test tribologique "ball-on-disk"

Dans le cadre de cette étude, tous les matériaux ont été analysés en utilisant une bille antagoniste en acier 100Cr6 de 6 mm de diamètre. La vitesse linéaire a été fixée à 10 mm/s (induisant différentes vitesses de rotation selon le rayon utilisé). En raison de la différence de taille entre les échantillons de cuivre, de laiton et de bronze, différentes charges et rayons de rotations ont été utilisés. Le Tableau 2.3 résume l'ensemble des conditions utilisées pour les 3 alliages cuivreux étudiés par cette technique :

		Nombre de tours	Charge appliquée (N)	Rayon de rotation (mm)
<b>Cuivre</b>	<b>Non implanté</b>	1000	0,25	4,5
			0,50	5,0
			1,00	6,0
	<b>Implanté à l'azote</b>	1000	0,25	4,5
			0,50	5,0
			1,00	6,0
<b>Laiton</b>	<b>Non implanté</b>	1000	0,25	4,5
			0,50	5,0
			1,00	6,0
	<b>Implanté à l'azote</b>	1000	0,25	4,5
			0,50	5,0
			1,00	6,0
<b>Bronze</b>	<b>Non implanté</b>	1000	0,25	5,0
		3000	1,00	6,5
			1,00	4,0
	<b>Implanté à l'azote</b>	1000	0,25	5,0
			1,00	6,5
		3000	1,00	4,0

Tableau 2.3 : Conditions expérimentales pour les tests tribologiques

### ***b) Analyse du taux d'usure***

Afin de déterminer le taux d'usure à l'issu des tests tribologiques, un équipement de micro-scratch a été utilisé comme profilomètre. Le micro-scratch testeur utilisé est de CSM instruments. Il est équipé d'une pointe en diamant ayant une extrémité sphérique de 50  $\mu\text{m}$  de rayon. En déplaçant la pointe du scratch-test perpendiculairement à la trace d'usure, il est alors possible de mesurer le profil de cette trace (Figure 2.21).

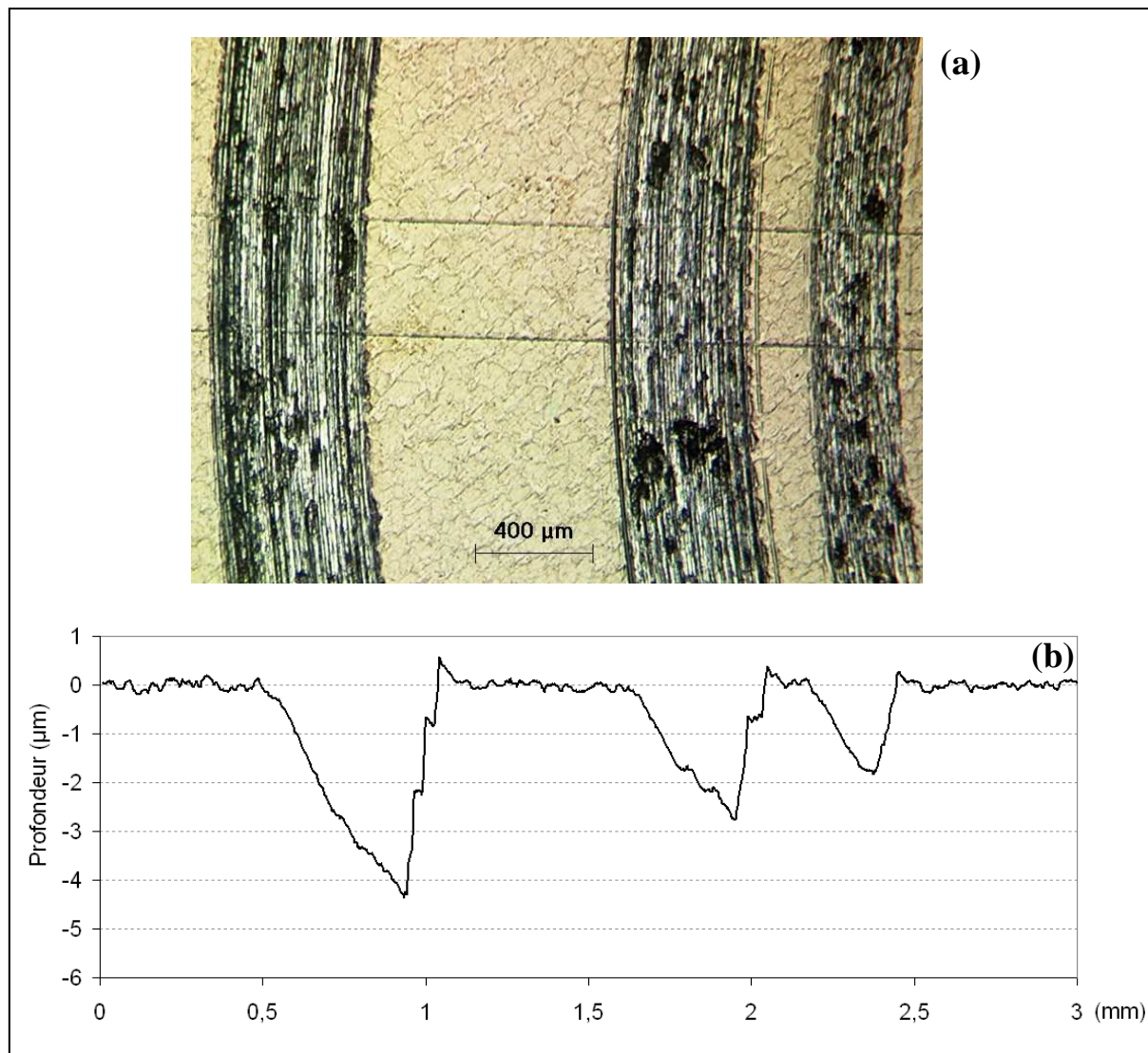


Figure 2.21 : Observation microscopique des traces d'usures après trois tests tribologiques concentriques (a) et analyse profilométrique correspondante (b).

Grâce au profil de la trace d'usure, il est alors possible de calculer le taux d'usure, qui exprime le volume usé par unité de distance parcourue pour une charge donnée:

$$\text{Taux d'usure (en mm}^3\text{.N}^{-1}\text{.m}^{-1}\text{)} = \frac{S R 2\pi}{D F}$$

Avec :

$S$  : Section de la trace d'usure (en mm<sup>2</sup>) (voir exemple sur Figure 2.22)

$R$  : Rayon de rotation (en mm)

$D$  : Distance parcourue pendant le test (en mètres)

$F$  : Force appliquée (en Newton)

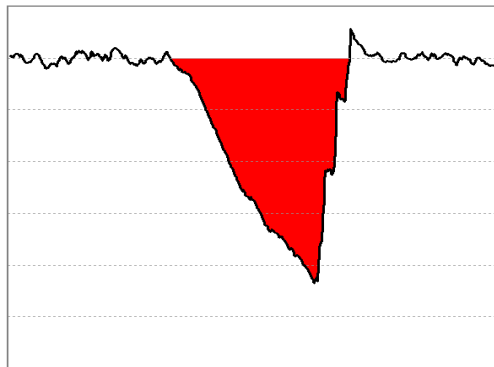


Figure 2.22: Exemple de section de la trace d'usure utilisée pour le calcul du taux d'usure

## 2.5 Analyses Physico-chimiques

### 2.5.1 Spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDS ou EDX)

Cette analyse, réalisée dans l'enceinte d'un MEB, consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec des électrons ayant une énergie comprise entre 10 et 40 keV. L'impact de ces électrons permet d'éjecter des électrons des couches internes (K ou L) du matériau. La désexcitation de l'atome ionisé se fait par une transition d'un électron d'une couche externe vers la lacune. Cette désexcitation s'accompagne de l'émission d'un photon X (Figure 2.23). Ce photon a une énergie caractéristique de la transition effectuée, et donc, du matériau analysé.

Un détecteur Lithium-Silicium collecte tous les photons X émis lors de l'analyse, et en indexant les spectres énergétiques obtenus, il est possible de déterminer la nature et la proportion des éléments présents dans l'échantillon analysé (voir exemple de la Figure 2.24).

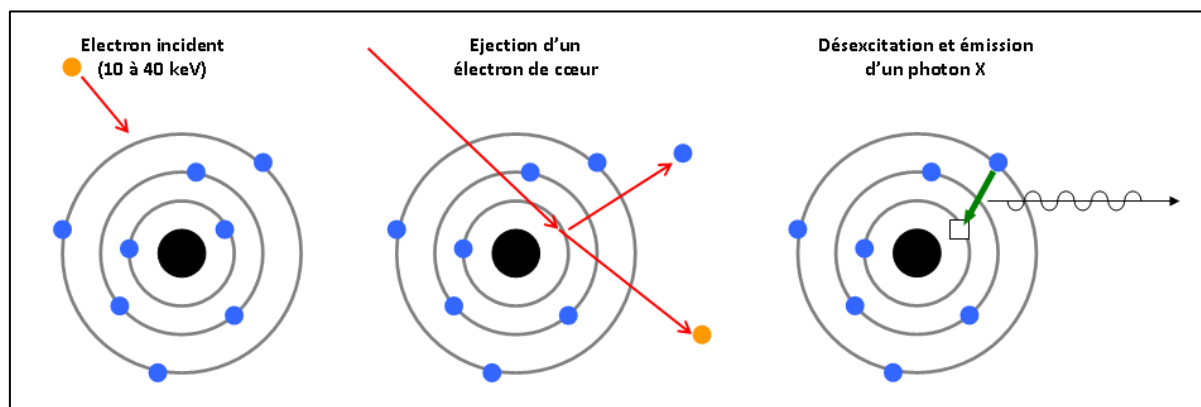


Figure 2.23 : Principe de production des photons X lors d'une analyse EDS

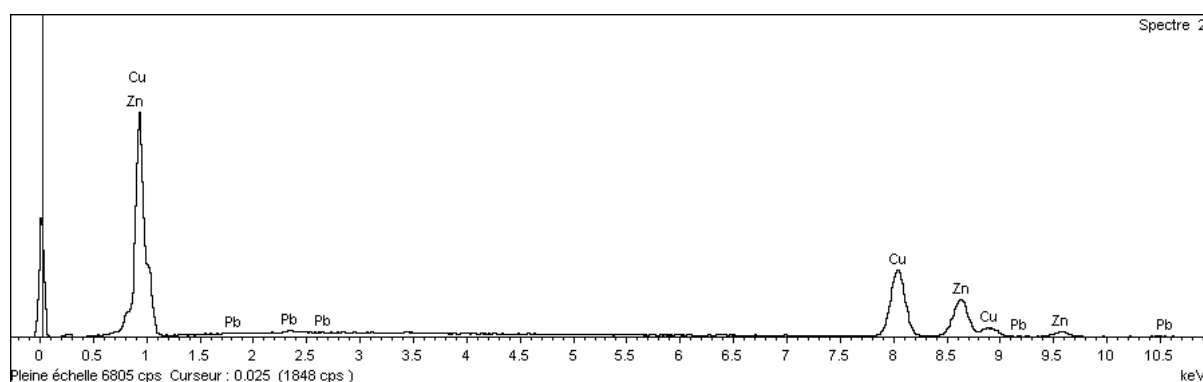


Figure 2.24 : Exemple de spectre énergétique obtenu lors de l'analyse EDS d'un échantillon de laiton



### 2.5.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (ou XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) est basée sur la détection de l'énergie de liaison des électrons de cœur. Afin de détecter l'énergie de ces électrons, le matériau est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique, ce qui permet d'éjecter les électrons de cœur par effet photoélectrique (Figure 2.25). Bien que ceux-ci ne participent pas aux liaisons chimiques, les électrons de cœur ont leur énergie modifiée en fonction des atomes voisins. La détermination précise de cette énergie permet alors d'obtenir des informations sur le type de liaison chimique entre l'atome analysé et ses voisins. Sous l'effet des photons X, les électrons de cœur des atomes constituant le matériau analysé sont éjectés. Selon les éléments constituant le matériau étudié, des photoélectrons ayant différentes énergies cinétiques peuvent être collectés et analysés, ce qui permet d'obtenir plusieurs spectres en énergie.

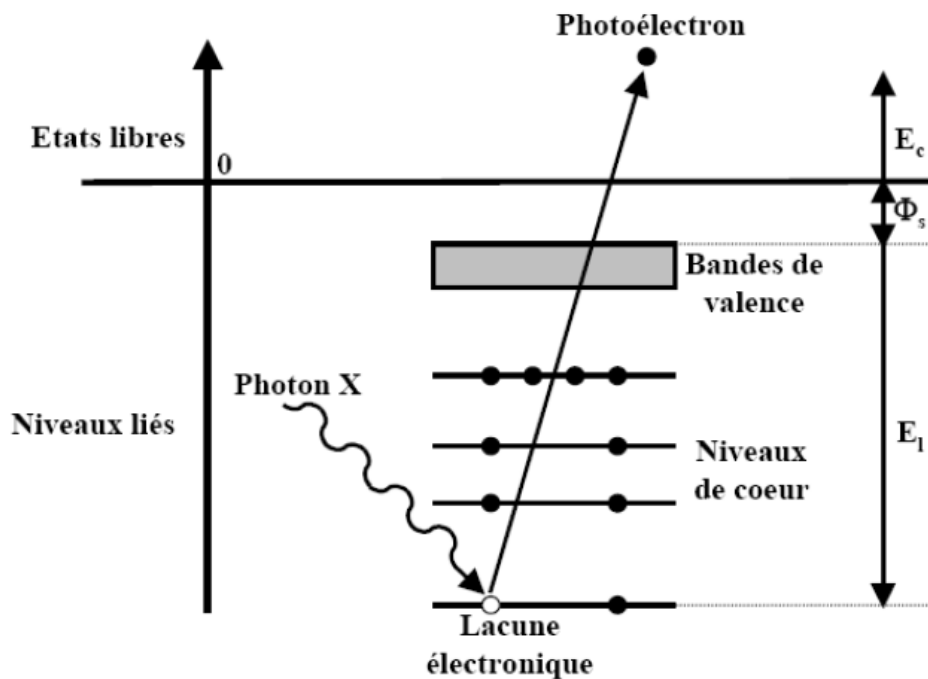


Figure 2.25 : Principe de production des photoélectrons analysés en XPS [2.14]

Le bilan énergétique des électrons éjectés est le suivant :

$$E_c = h\nu - El - \Phi_s$$

Avec :

$E_c$  : Energie cinétique du photoélectron éjecté

$h\nu$  : Energie des photons X incidents

$El$  : Energie de liaison du photoélectron éjecté

$\Phi_s$  : Travail de sortie

En ajustant le spectromètre sur le niveau de Fermi du matériau étudié,  $\Phi_s$  devient nul et la relation précédente devient :

$$E_c = h\nu - El$$

Ainsi, l'énergie de liaison des électrons de cœur est aisément déterminable. Les électrons de cœur de chaque atome ont une énergie caractéristique qui est connue et répertoriée. L'analyse XPS permet de différencier tous les éléments chimiques (à l'exception de l'Hydrogène et de l'Hélium), mais également le type de liaisons formées, ce qui permet d'identifier les composés formés.

Les analyses XPS ont été effectuées à l'Institut de Recherche sur les Matériaux du centre Helmholtz de Geesthacht, en Allemagne (Institut für Werkstofforschung, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Zentrum für Material und Küstenforschung GmbH).

L'appareil utilisé est un Kratos Axis Ultra DLD utilisant une source de rayons X de 15kV à anode d'aluminium, délivrant un rayonnement Al K $\alpha$  monochromatique. La zone analysée à la surface des échantillons mesure environ 700  $\mu\text{m}$  x 300  $\mu\text{m}$ , sur une profondeur de 5 nm. Afin d'obtenir des mesures à différentes profondeurs, des ions Argon de faible énergie (4keV) ont été utilisés pour pulvériser la surface de l'échantillon entre deux analyses. Le temps de pulvérisation a été fixé à 2 minutes, ce qui correspond à une épaisseur pulvérisée d'environ 120nm pour les alliages cuivreux, et 70 nm pour le magnésium. Plusieurs analyses ont été effectuées par échantillon, pour une profondeur maximale atteinte de 600nm pour les cuivreux, et 800 nm pour le magnésium. Cette profondeur a été vérifiée par une mesure profilométrique après l'analyse XPS.

En déterminant l'énergie de liaison des électrons N 1s, Mg 2p, Cu 2p $_{1/2}$ , Cu 2p $_{3/2}$ , Zn 2p $_{1/2}$ , Zn 2p $_{3/2}$ , Sn 3d $_{3/2}$  et Sn 3d $_{5/2}$ , la nature des liaisons chimiques a pu être déterminée avec précision.

### 2.5.3 Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La spectroscopie de masse d'ions secondaires (ou SIMS : Secondary Ions Mass Spectrometry) est une technique permettant d'analyser l'extrême surface des matériaux. Cette méthode est basée sur la détection des particules chargées (appelées ions secondaires) provenant des premières couches atomiques du matériau étudié. Ces particules sont produites sous l'effet de la pulvérisation induite par le bombardement d'ions incidents, comme schématisé Figure 2.26. Différents types d'ions incidents peuvent être utilisés ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ). Une fois pulvérisés, les ions secondaires sont accélérés puis sélectionnés grâce à un champ magnétique (Figure 2.27). Une empreinte spectrale de la surface de l'échantillon étudié est ainsi obtenue. Cette empreinte contient toutes les informations sur la nature chimique des éléments et des molécules constituant la surface du matériau. Trois modes d'analyse peuvent être utilisés :

- l'analyse par spectrométrie : il s'agit du mode le plus fréquemment utilisé. A partir de l'étude des empreintes spectrales secondaires (qui sont comme une "empreinte digitale" du matériau), il est possible de déterminer la nature chimique des éléments présents, les molécules, le type de phases, la cristallinité, la réticulation, etc.
- l'imagerie ionique secondaire : cette technique permet de réaliser une cartographie des éléments et molécules présents sur une certaine zone. Cette technique est principalement utilisée pour l'analyse de défauts, de zones de corrosion...
- la profilométrie en profondeur : en utilisant des ions incidents qui favorisent la pulvérisation, il est possible de déterminer l'évolution des éléments constituant le matériau en fonction de la profondeur.

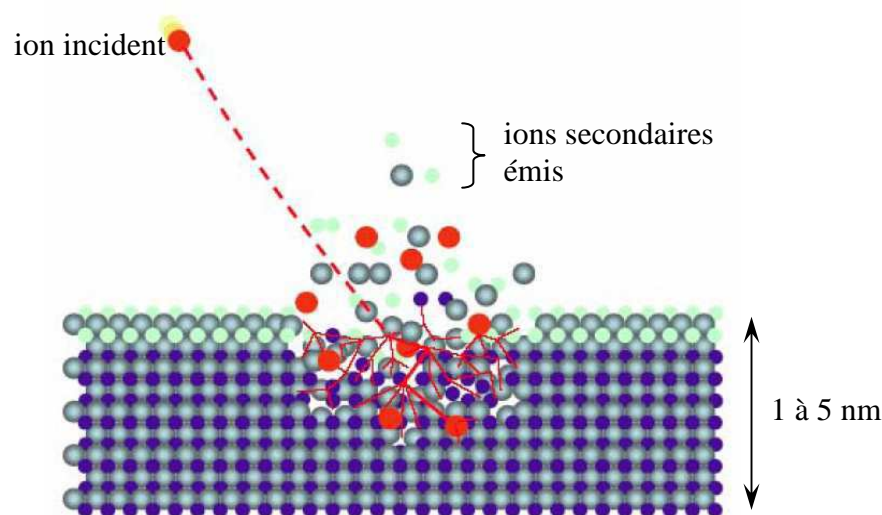


Figure 2.26 : Schéma de principe illustrant l'impact des ions incidents et l'émission d'ions secondaires provenant du matériau

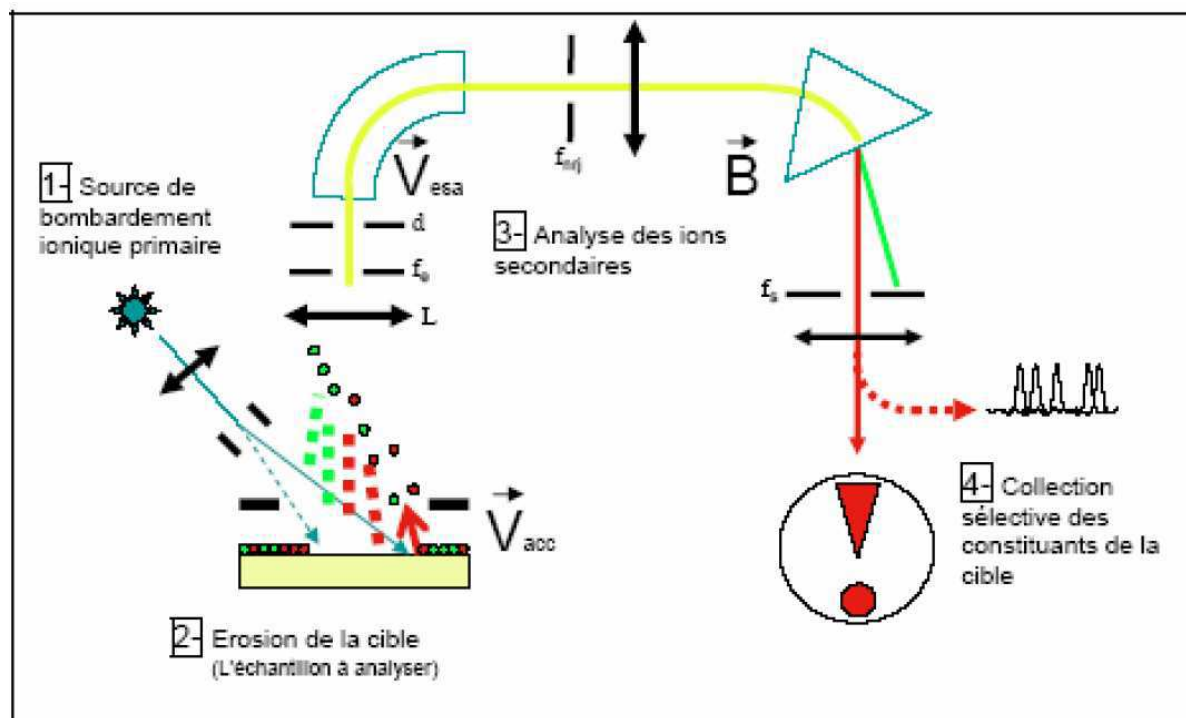


Figure 2.27 : Schéma de fonctionnement d'un SIMS

Dans le cadre de cette étude, les mesures ont été réalisées sur le Nano-SIMS 50 standard CAMECA de l'université de Rennes 1. Le mode "profilométrie en profondeur" a été utilisé avec les paramètres suivants :

- ions incidents :  $Cs^+$
- énergie : 3,6 keV
- intensité : 26 nA

#### 2.5.4 Méthodes de mesures électrochimiques

Les effets de l'implantation ionique d'azote sur la résistance à la corrosion du cuivre et du laiton ont été étudiés par deux méthodes : la voltampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Pour ces deux techniques, le montage utilisé est le même (Figure 2.28). Celui-ci est composé d'un potentiostat permettant d'imposer un signal électrique et de mesurer la réponse du système via trois électrodes, d'un ordinateur équipé du logiciel VoltaMaster permettant de piloter le potentiostat et de traiter les données obtenues, et d'un bécher contenant l'électrolyte. L'électrolyte utilisé est une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 3% (ou 0,5M) de pH neutre, à température ambiante (20°C). Celle-ci est renouvelée pour chaque mesure. Si la

solution n'était pas renouvelée entre deux mesures, les ions métalliques issus des tests précédents risqueraient de modifier la conductivité électrique de l'électrolyte, et les résultats obtenus ne seraient pas comparables. Ce type de solution est couramment utilisé pour effectuer des essais de corrosion car celle-ci est proche de l'eau de mer, notamment en raison de sa concentration en ions  $\text{Cl}^-$  [2.15].

Les trois électrodes utilisées sont :

- l'électrode de référence au calomel ( $\text{KCl}$ ) saturé (aussi appelée ECS). Les valeurs du potentiel sont mesurées par rapport à cette électrode et sont donc exprimés en V/ECS.
- l'électrode auxiliaire (ou contre-électrode) de platine
- l'électrode de travail dans laquelle l'échantillon analysé est placé. Celle-ci a spécialement été conçue pour l'étude des matériaux traités par implantation ionique. En effet, une fois implantés, les échantillons ne peuvent être ni enrobés, ni polis, car cela détruirait la couche où l'azote est présent.

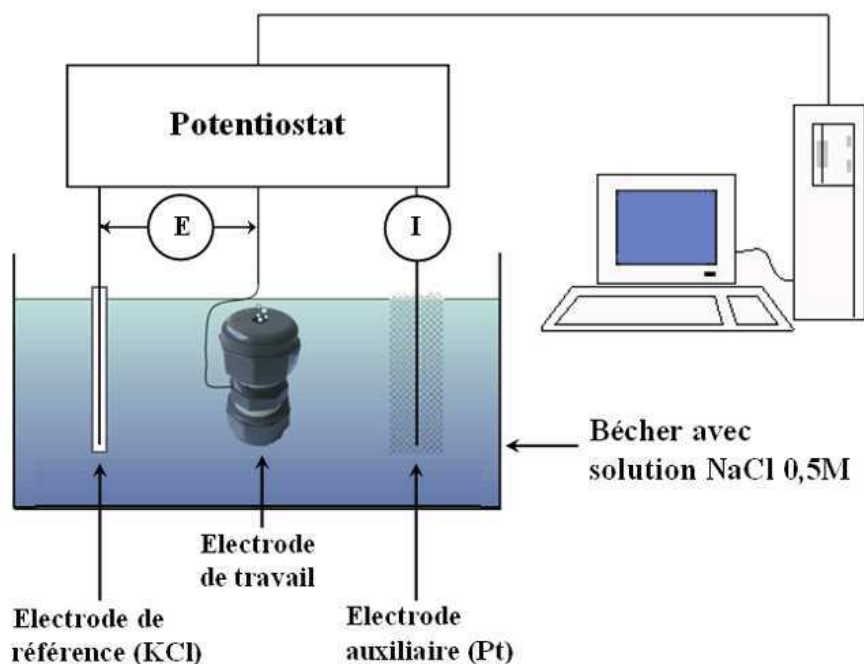


Figure 2.28 : Schéma de l'équipement utilisé pour les mesures électrochimiques

L'électrode de travail (Figure 2.29) est principalement composée d'un mamelon double en PVC (1) et de deux bouchons (2, 3).

Le bouchon supérieur (2) de l'électrode peut se dévisser (l'étanchéité pendant l'utilisation est assurée par une bande en PTFE), celui-ci est percé d'un trou de 7mm de diamètre permettant de mettre l'échantillon en contact avec l'électrolyte. L'étanchéité au niveau de ce trou est

assurée par un joint torique. La surface de contact entre l'échantillon et l'électrolyte est d'environ 0,38cm<sup>2</sup>. Le contact électrique avec la face arrière de l'échantillon est assuré par un morceau de cuivre (4), sur lequel est soudé le fil permettant la mesure (5). Ce fil passe par un trou fait dans le bouchon inférieur (3). L'étanchéité au niveau de ce trou est assurée par du mastic silicone. Le bouchon inférieur est également collé au mamelon par du mastic silicone. L'électrode de travail a été conçue pour pouvoir rester en position verticale, au fond du bécher. Ainsi, lorsqu'une bulle se forme à la surface de l'échantillon au cours du test, celle-ci remonte à la surface, ce qui ne modifie donc pas la surface de contact entre l'électrolyte et l'échantillon étudié.

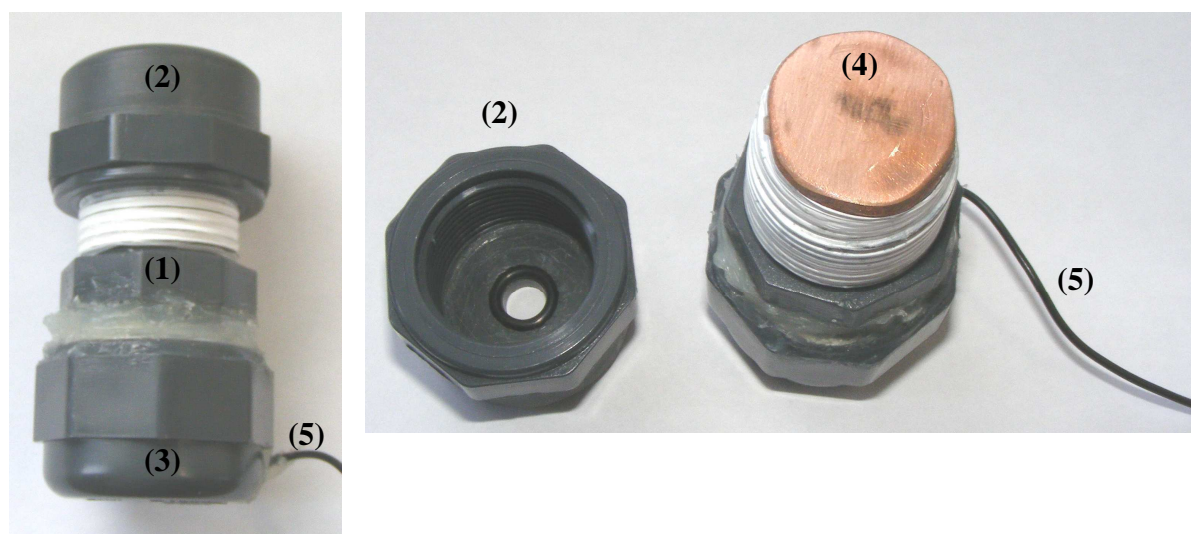


Figure 2.29 : Electrode de travail utilisée pour les mesures électrochimiques

#### ***a) Voltampérométrie***

Il existe plusieurs méthodes voltampérométriques. Mais dans ces travaux, seule la méthode potentiodynamique a été utilisée. Cette méthode de mesure consiste à appliquer un potentiel croissant tout en mesurant la densité de courant ( $j$ ) induite par celui-ci. A l'état spontané, c'est-à-dire sans polarisation de l'interface, un processus de corrosion a lieu : le courant anodique ( $j_a$ ), dû à la dissolution du métal, produit des électrons qui sont compensés par le processus cathodique ( $j_c$ ). Ainsi, au potentiel de corrosion spontanée:

$$j = j_a + j_c = 0$$

Si les processus anodique et cathodique suivent tous les deux la loi de Tafel, c'est-à-dire s'ils sont régis par l'énergie d'activation, et de plus si les deux courants sont simplement additifs sans interactions entre eux, l'équation devient alors :

$$j = j_a + j_c = j_{a,0} \exp(b_a E) + j_{c,0} \exp(b_c E)$$

Avec  $b_a$  et  $b_c$  : constantes de Tafel

Au potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) le courant global est nul, et l'équation peut donc être réécrite sous la forme :

$$j = j_a + j_c = j_{corr} \{ \exp [b_a(E - E_{corr})] - \exp [b_c(E - E_{corr})] \}$$

Avec :  $j_{corr}$  : densité de courant de corrosion.

Dans le plan de Tafel,  $[\log(j) ; E]$ , les composantes  $j_a$  et  $j_c$  décrivent chacune une droite, et leur intersection permet d'obtenir la densité de courant et le potentiel de corrosion (Figure 2.30).  $E_{corr}$  et  $j_{corr}$  caractérisent la résistance à la corrosion du matériau dans l'électrolyte utilisé.

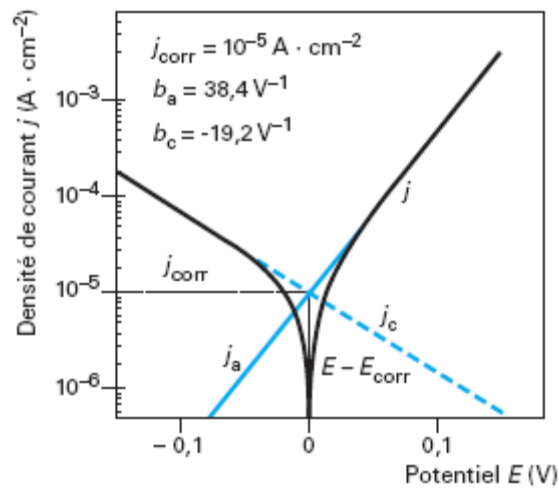


Figure 2.30 : Exemple de courbe obtenue après une mesure potentiodynamique

A partir de  $j_{corr}$ , il est alors possible d'en déduire le taux de corrosion (exprimé en mm/an) grâce à la relation suivante :

$$\text{Taux de corrosion} = \frac{K M j_{corr}}{n \rho}$$

Avec :

$M$  : masse molaire (g/Mol)

$n$  : valence du matériau étudié

$\rho$  : densité (g/cm<sup>3</sup>)

$K$  : constante ( = 3270)

Le calcul du taux de corrosion permettra d'avoir une vision plus concrète des effets de l'implantation ionique d'azote sur la résistance à la corrosion du cuivre et du laiton.

Le logiciel VoltaMaster utilisé pour piloter le potentiostat au cours de la mesure est également équipé d'une fonction permettant de traiter les données lorsque les mesures sont terminées. Ainsi, cette fonction a été utilisée pour déterminer grâce à la méthode de Tafel, le potentiel de corrosion ainsi que la densité de courant de corrosion pour chacun des échantillons étudiés (exemples présentés Figures 2.31 et 2.32).

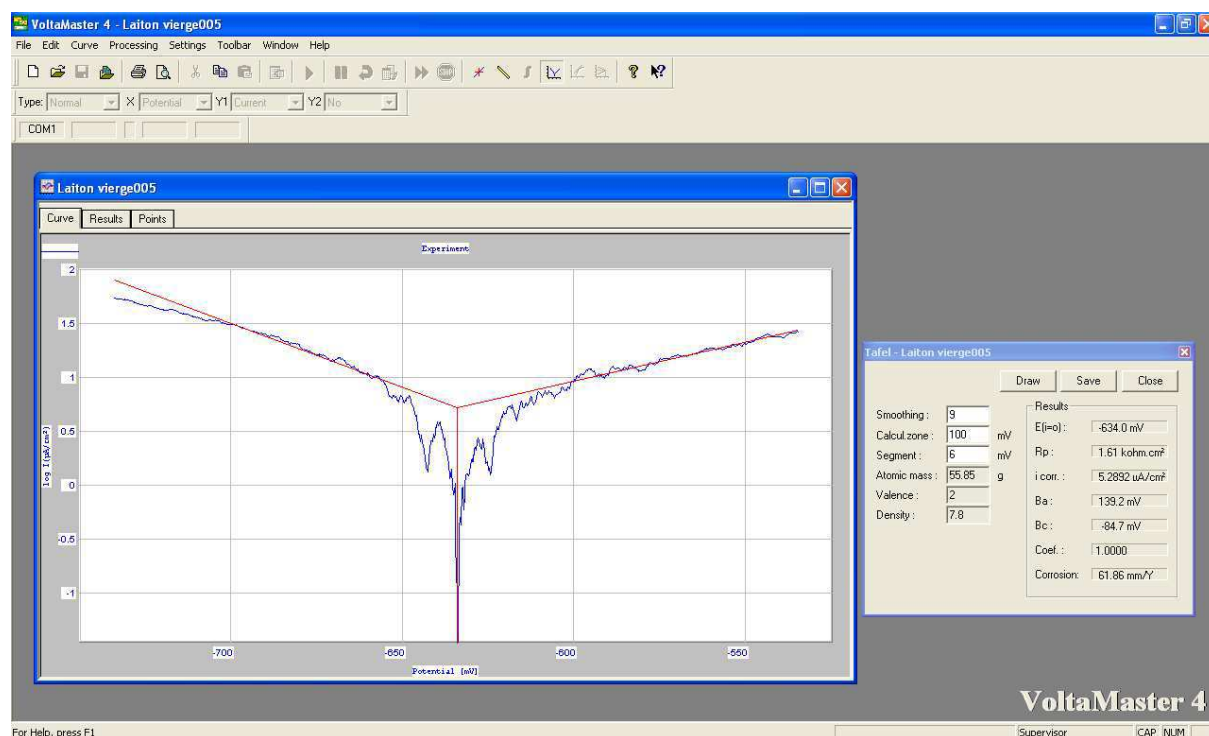


Figure 2.31: Exemple de traitement de données pour les résultats obtenus sur le laiton vierge. Détermination du potentiel et de la densité de courant de corrosion par la méthode de Tafel.



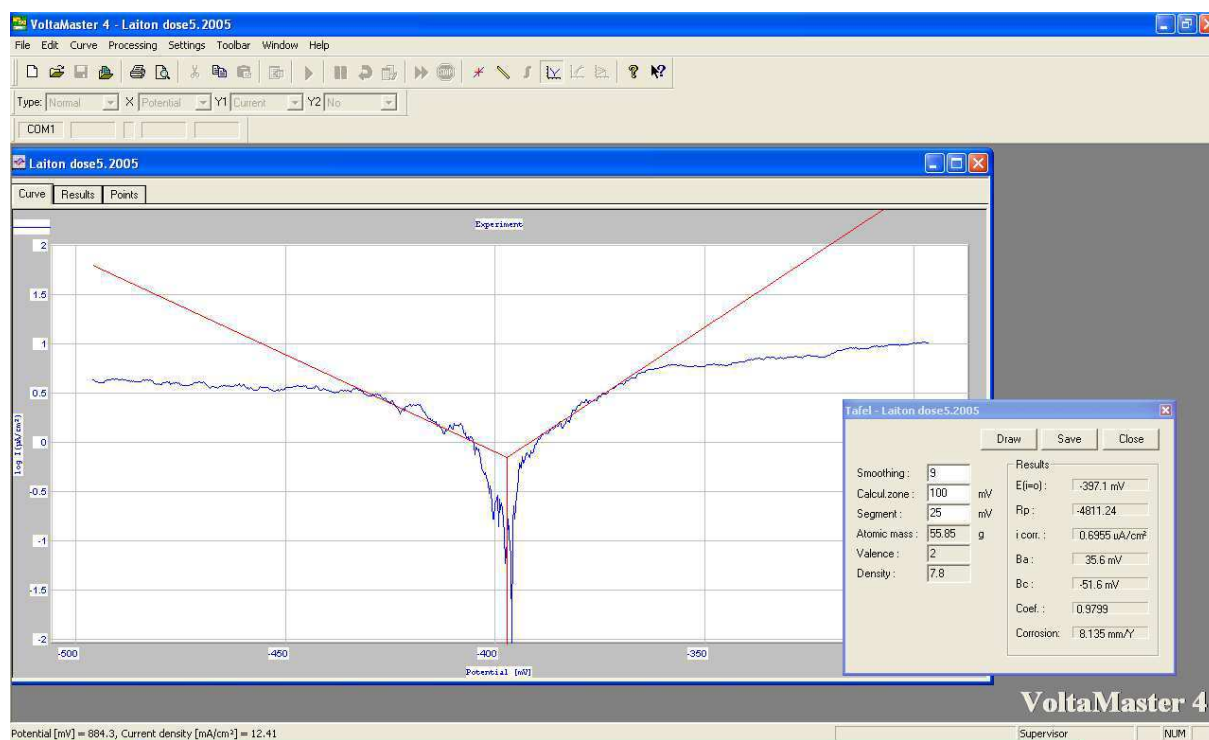


Figure 2.32: Exemple de traitement de données pour les résultats obtenus sur le laiton implanté dose 5,2. Détermination du potentiel et de la densité de courant de corrosion par la méthode de Tafel.

### *b) Spectroscopie d'impédance électrochimique*

Cette méthode de mesure consiste à appliquer un signal sinusoïdal d'une certaine amplitude et de faire varier la fréquence de celui-ci. Le potentiostat mesure la réponse du système et l'analyseur calcule l'impédance équivalente du système à la fréquence étudiée. Le système étudié peut être assimilé à un circuit électrique caractérisé par une impédance  $Z$  (Figure 2.33). Ce circuit est composé de trois éléments : la résistance de la solution ( $R_s$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ) caractéristique de la surface étudiée, et une capacité variable selon la fréquence ( $\omega$ ) appliquée.

Le diagramme de Nyquist du système est obtenu en traçant dans le plan complexe les variations de l'impédance ( $Z$ ) en fonction de la fréquence ( $\omega$ ).

Selon le comportement de la surface étudiée, le diagramme de Nyquist peut également avoir les deux formes présentées Figure 2.34.

Dans le premier cas (Figure 2.34.a), la surface étudiée perd sa résistance à la corrosion au cours du test, la résistance de polarisation  $R_p$  est donc réduite. Dans le second cas (Figure

2.34.b), la résistance à la corrosion de la surface étudiée augmente (formation d'une couche passivante, par exemple), et  $R_p$  augmente en conséquence.

La comparaison des valeurs de  $R_p$  obtenues pour les différents échantillons permettra ainsi d'évaluer de la variation de la résistance à la corrosion en fonction de la dose d'azote implantée.

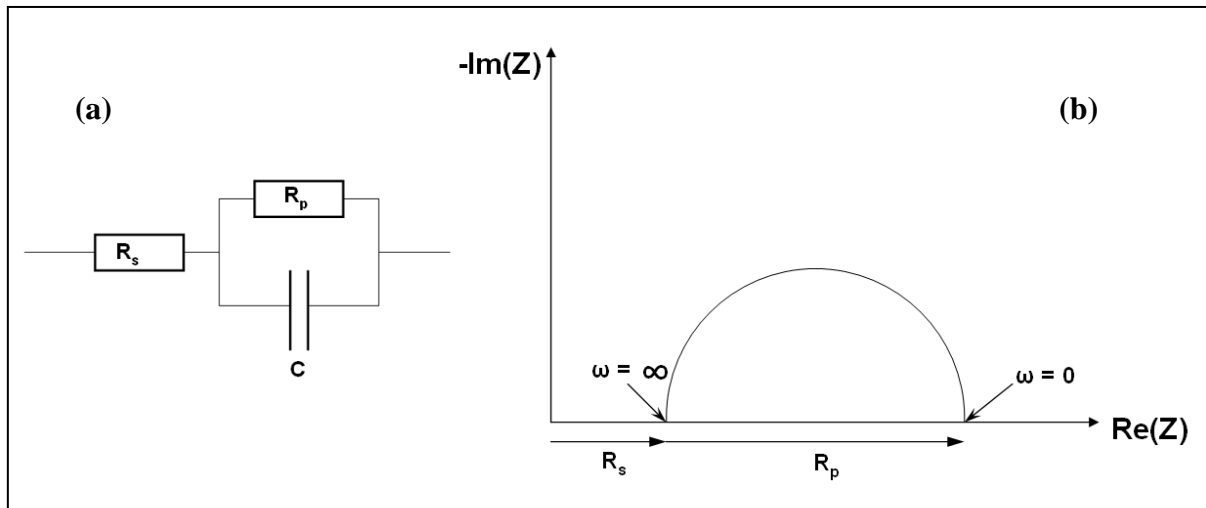


Figure 2.33 : Circuit électrique équivalent (a) et diagramme de Nyquist associé (b)

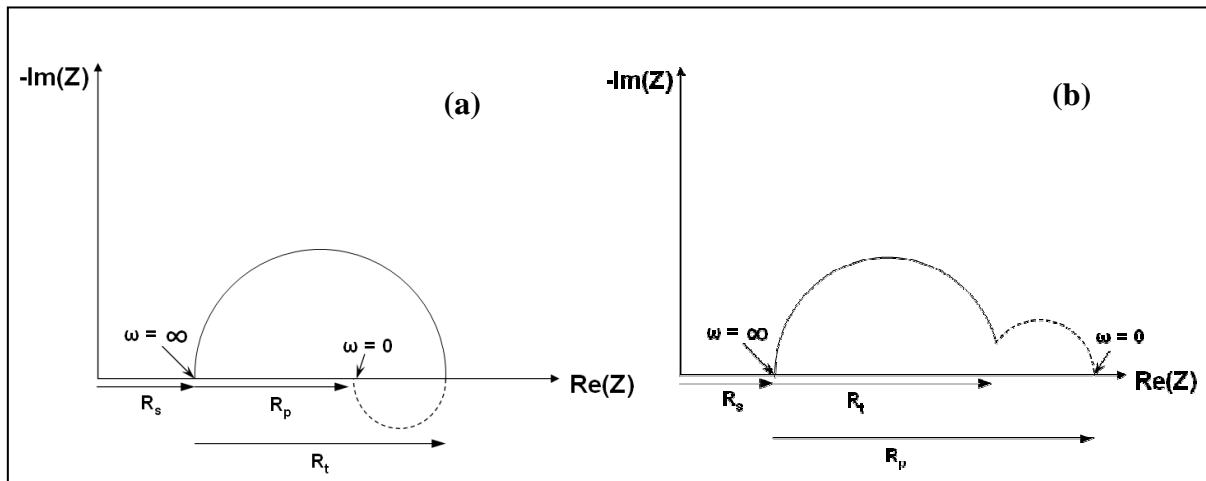


Figure 2.34 : Diagrammes de Nyquist qu'il est possible d'obtenir lors d'une spectroscopie d'impédance électrochimique

### 2.5.5 Méthode d'analyse du processus d'inter-diffusion

Afin d'étudier les effets de l'implantation ionique d'azote sur le processus d'inter-diffusion cuivre/zinc, des échantillons du cuivre et de zinc ayant épaisseur d'environ 2 mm sont polis mécaniquement. Certains échantillons de cuivre sont ensuite implantés à l'azote avec une dose de 5,2. Les échantillons de cuivre non implantés servent de référence.

Un dispositif spécial a été conçu et réalisé afin de maintenir le contact entre la surface des échantillons de cuivre et de zinc pendant les recuits (Figure 2.35). Celui-ci est composé d'un support en aluminium avec trois trous taraudés où des vis de serrage assurent le maintien entre les échantillons. Grâce à ce support, trois couples de diffusion peuvent être recuits en même temps, ce qui permet de comparer les résultats obtenus avec une plus grande fiabilité. Les recuits ont été effectués sous pression atmosphérique (1 bar) et sous atmosphère neutre (Argon).

Dans le cadre de ces travaux, différentes températures et durées de recuit ont été étudiés :

- 350°C pendant 1h
- 250°C pendant 1h
- 250°C pendant 4h

Ces conditions de recuits ont été déterminées à partir de données provenant d'une problématique industrielle (voir Chapitre 1.4).

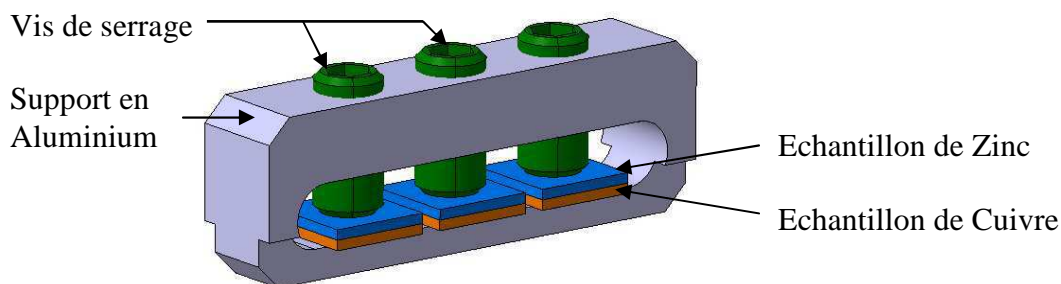


Figure 2.35 : Schéma de conception du dispositif permettant de maintenir en contact les surfaces des échantillons de cuivre et de zinc

Après les recuits de diffusion, les échantillons ont été sortis du dispositif présenté ci-dessus, puis ont été enrobés à chaud dans une résine conductrice (Figure 2.36). Après polissage, une observation au MEB de la coupe transversale peut être réalisée, ainsi qu'une analyse EDS de l'interface cuivre/zinc. Cette analyse EDS permet de déterminer s'il y a eu inter-diffusion entre le cuivre et le zinc.

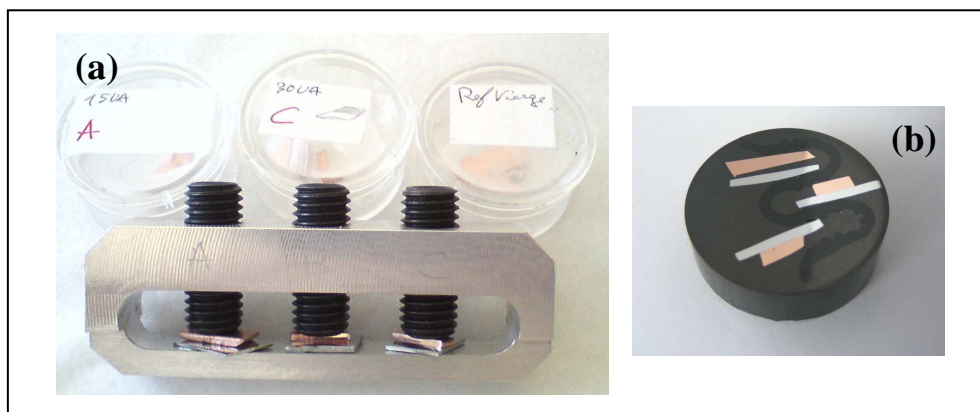


Figure 2.36 : Photos de 3 couples d'échantillons Cu/Zn dans le dispositif de serrage (a) et après enrobage/polissage (b)

## Références bibliographiques du chapitre 2

- [2.1] **F. Guernalec, D. Busardo**, Dispositif de nitruration par implantation ionique d'une pièce en alliage d'aluminium et procédé mettant en œuvre un tel dispositif. Brevet n° FR2879625 (2005)
- [2.2] **D. Höche, C. Blawert, M. Cavellier, D. Busardo, T. Gloriant**, Magnesium nitride phase formation by means of ion beam implantation technique, Applied Surface Science 257 (2011) 5626-5633
- [2.3] **P. Jacquot, D. Busardo**, Proceedings of the 17<sup>th</sup> International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering (IFHTSE) Congress, Kobe, Japan (2008)
- [2.4] **M. Cavellier**, Improvement of metals corrosion resistance by ion implantation, Proceedings of the European Corrosion Congress, Nice, France (2009)
- [2.5] **M. Cavellier, P. Salou, D. Busardo, T. Gloriant**, Improving tribological behavior of copper alloys using a new ion beam implantation process, Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Tribology in Manufacturing Processes, Nice, France (2010)
- [2.6] **S. Thibault**, Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés, Thèse de doctorat, Université de Caen (2009)
- [2.7] **C. Pierret**, Comportements mécaniques et tribologiques du Ti-6Al-4V traité par implantation d'ions carbone et oxygène multichargés. Développement des moyens associés, Thèse de doctorat, Université de Caen (2011)
- [2.8] **A.H. Sari, M.K. Salem, A. Shoorche**, Effect of nitrogen ion implantation in copper, Journal of Fusion Energy (2011)
- [2.9] **S. Saritas, R.P.M. Procter, V. Ashworth, W.A. Grant**, The effect of ion implantation on the friction and wear behaviour of a phosphor bronze, Wear 82 (1982) 233-255
- [2.10] [www.srim.org](http://www.srim.org)
- [2.11] [www.fepa-abrasives.org](http://www.fepa-abrasives.org), Fiche technique FEPA (Federation of European Producers of Abrasives)
- [2.12] **W.C. Oliver, G.M. Pharr**, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research 7 (1992) 1564-1583
- [2.13] **R. Gras**, Tribologie, Principes et solutions industrielles, Dunod (2008)

- [2.14] **J. Guillot**, Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne (2002)
  
- [2.15] **A. Jimenez-Morales, J. C. Galvan, R. Rodriguez, J. J. De Damborenea**, Electrochemical study of the corrosion behaviour of copper surfaces modified by nitrogen ion implantation, Journal of Applied Electrochemistry 27 (1997) 550-557

# Chapitre 3

## **Etude préliminaire du magnésium et du cuivre pur traités par implantation ionique d'azote**





## Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons les effets de l'implantation ionique d'azote dans le cuivre et le magnésium. Cette étude comparative a pour but de démontrer que quel que soit le matériau implanté, les conditions d'implantations utilisées sont suffisantes pour avoir un effet mesurable. Pour chacun de ces deux matériaux, une seule dose d'azote a été implantée.

Suite à l'étude bibliographique (Chapitre 1), il semblerait que le nitrure de cuivre soit plus facile à former pour des doses d'implantation supérieures à  $5.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'implanter le cuivre avec une dose d'azote de  $6,4.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. La bibliographie concernant l'implantation d'azote dans le magnésium étant réduite, nous avons donc décidé d'implanter le magnésium avec une dose "test" arbitraire de  $4.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Dans un premier temps, une analyse de la microstructure des matériaux avant implantation a été réalisée. Après implantation d'azote, la présence de nitrures métalliques a été recherchée grâce à deux méthodes : la diffraction des rayons X en incidence rasante et la spectroscopie de photoélectrons X. Enfin, l'effet de l'implantation d'azote sur la dureté superficielle des matériaux a été étudié grâce à la nano-indentation.

### 3.1 Analyse métallographique des matériaux avant implantation

Une attaque chimique a été effectuée afin de révéler la microstructure des matériaux avant implantation ionique. L'analyse métallographique du cuivre révèle que celui-ci présente une taille de grain moyenne de 70  $\mu\text{m}$  (Figure 3.1). L'analyse de la microstructure du magnésium révèle que celui-ci présente une taille de grain moyenne de 35  $\mu\text{m}$  (Figure 3.2).

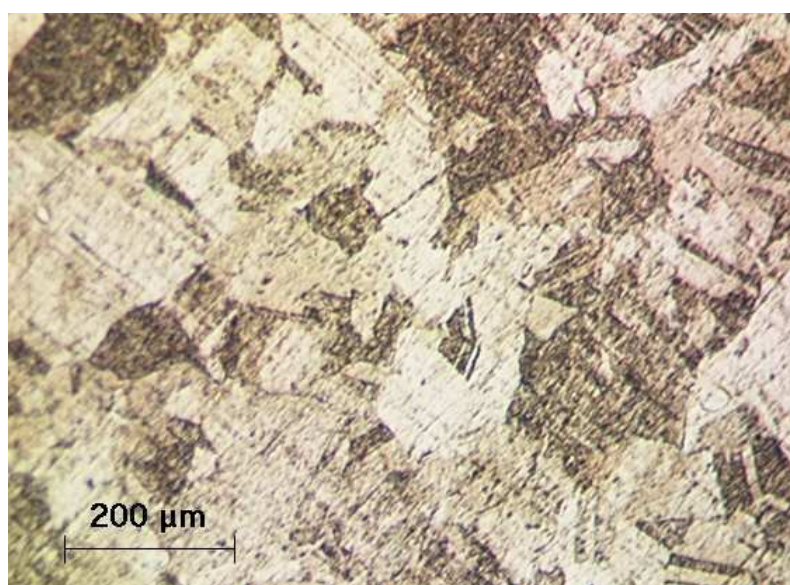


Figure 3.1 : Analyse métallographique du cuivre

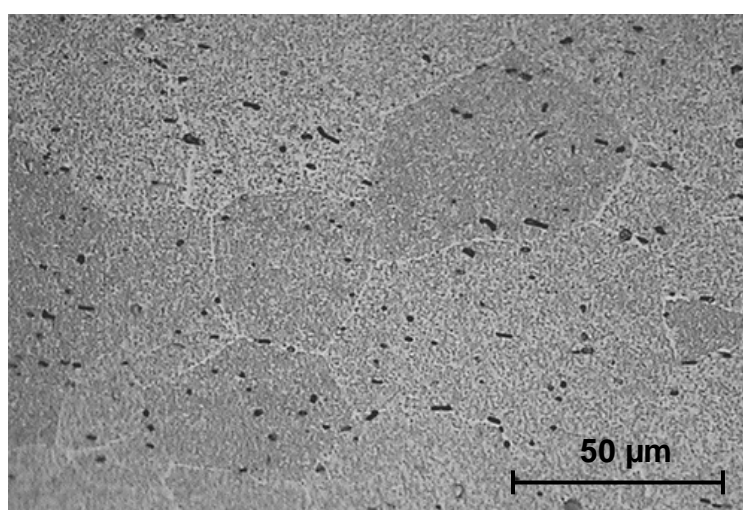


Figure 3.2 : Analyse métallographique du magnésium

## 3.2 Analyse des effets de l'implantation ionique sur la microstructure et la dureté superficielle

### 3.2.1 DRX en incidence rasante

L'analyse de diffraction des rayons X en incidence rasante a été réalisée sur le cuivre et le magnésium implantés afin de mettre en évidence la formation de nouvelles phases de type "nitrure métallique".

- **Magnésium**

L'analyse DRX en incidence rasante a été effectuée sur le magnésium implanté dose 4 avec un angle d'incidence de  $3^\circ$ . Le spectre obtenu est présenté Figure 3.3. Nous pouvons observer les pics caractéristiques du magnésium, mais également ceux du  $Mg_3N_2$  (par exemple, à  $2\theta = 52^\circ$ ).

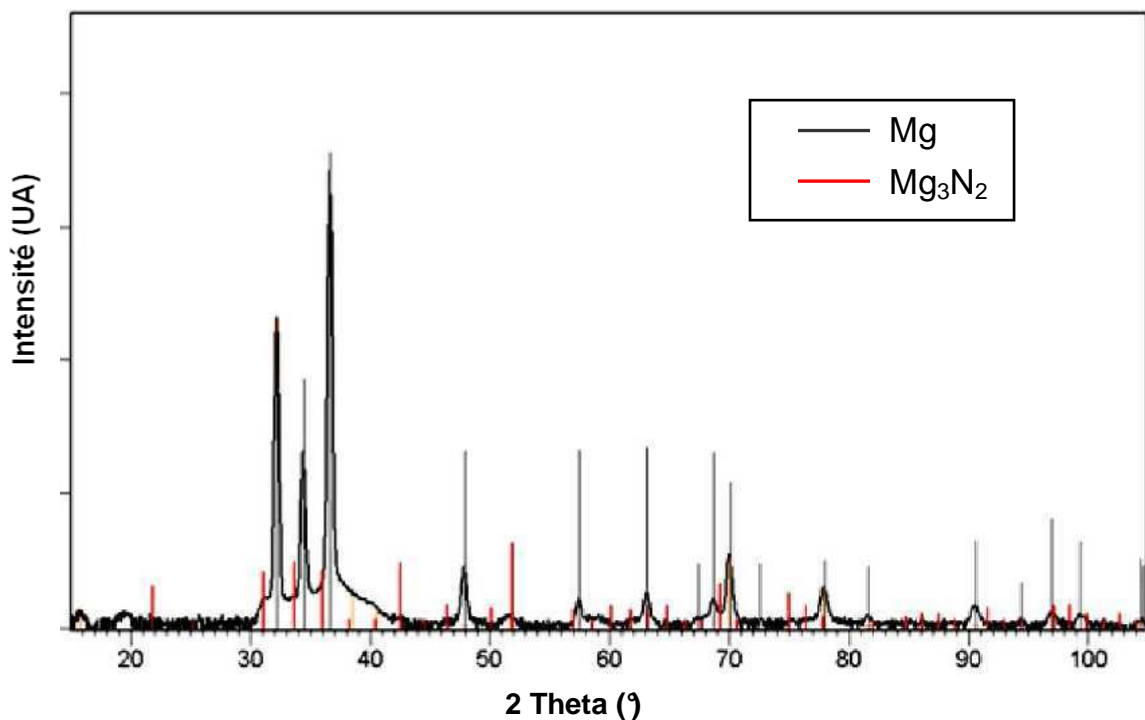


Figure 3.3 : Analyse DRX incidence rasante sur le magnésium implanté

- **Cuivre**

L'analyse sur le cuivre implanté dose 6,4 a d'abord été effectuée avec un angle d'incidence de 3°. Cependant, comme aucun pic caractéristique du nitrure de cuivre n'a été observé, d'autres angles d'incidence ont été testés (1°, 2° et 5°). Les spectres obtenus sont présentés Figure 3.4. Aucune nouvelle phase n'a pu être détectée par cette analyse DRX en incidence rasante. Les pics caractéristiques du cuivre n'ont pas été décalés de leur position théorique et aucun pic caractéristique du nitrure de cuivre n'est visible.

Bien que cette technique d'analyse soit efficace pour observer du  $\text{Cu}_3\text{N}$  [3.1], il est nécessaire d'analyser cet échantillon implanté par une deuxième technique : l'analyse XPS.

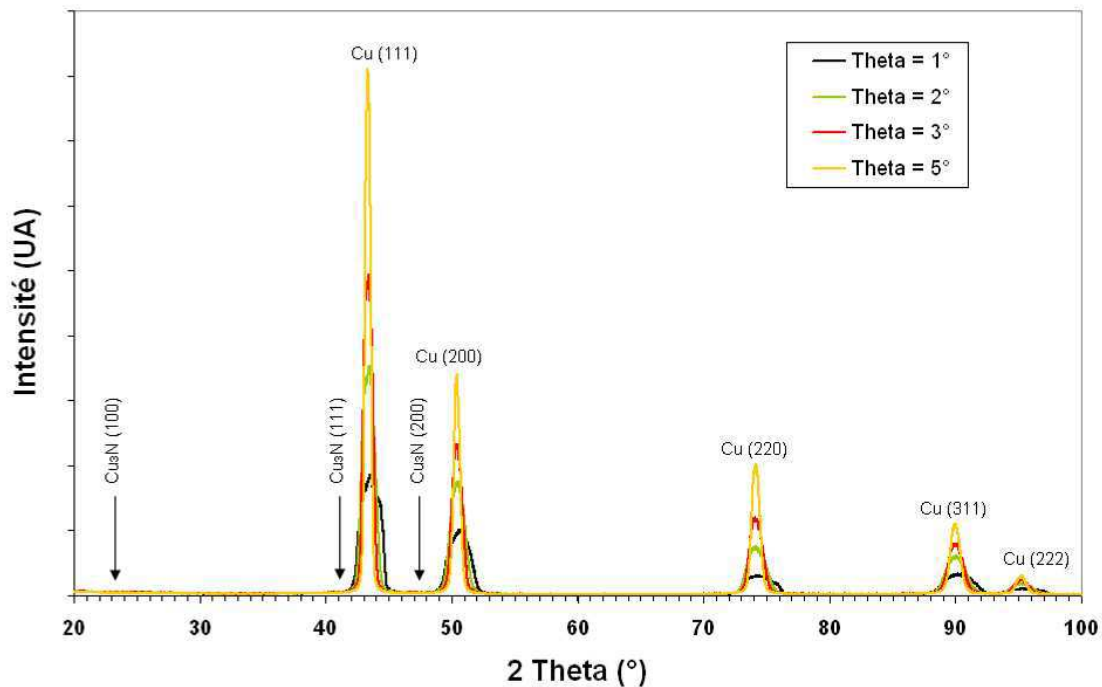


Figure 3.4 : Analyse DRX incidence rasante sur le cuivre implanté

### 3.2.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

- **Magnésium :**

L'analyse XPS sur l'échantillon de magnésium implanté dose 4 a été effectuée à plusieurs profondeurs. Entre chaque analyse, de l'argon a été utilisé pour pulvériser la surface pendant 120 secondes, ce qui correspond approximativement à une épaisseur pulvérisée de 70 nm (Figure 3.5).

L'analyse XPS confirme la présence de nitrure de magnésium. Le pic caractéristique de l'orbitale N 1s allié sous forme de nitrure (397 eV) est visible jusqu'à 560 nm environ (ligne "960"), de même que le pic du Mg 2p allié sous forme de  $Mg_3N_2$ .

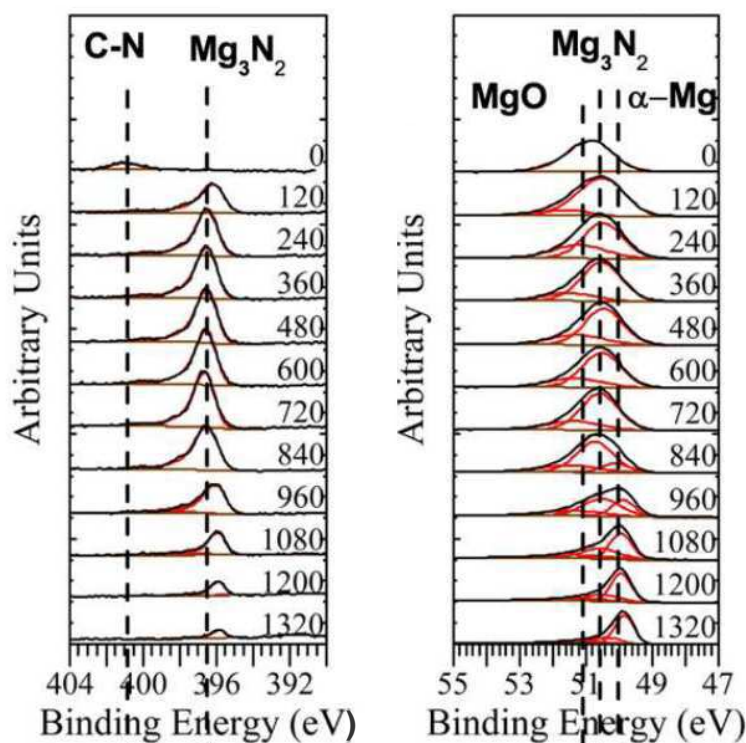


Figure 3.5 : Analyse XPS en profondeur du magnésium implanté à l'azote pour les énergies de liaison N 1s et Mg 2p. Pulvérisation jusqu'à 800 nm (1320 s)

- **Cuivre :**

L'analyse XPS a été effectuée sur un échantillon de cuivre poli électrolytiquement avant implantation. Celui-ci a été implanté avec une dose de 6,4. Les intervalles d'énergie de liaison observés correspondent aux domaines des orbitales N 1s et Cu 2p<sub>3/2</sub> (Figure 3.6).

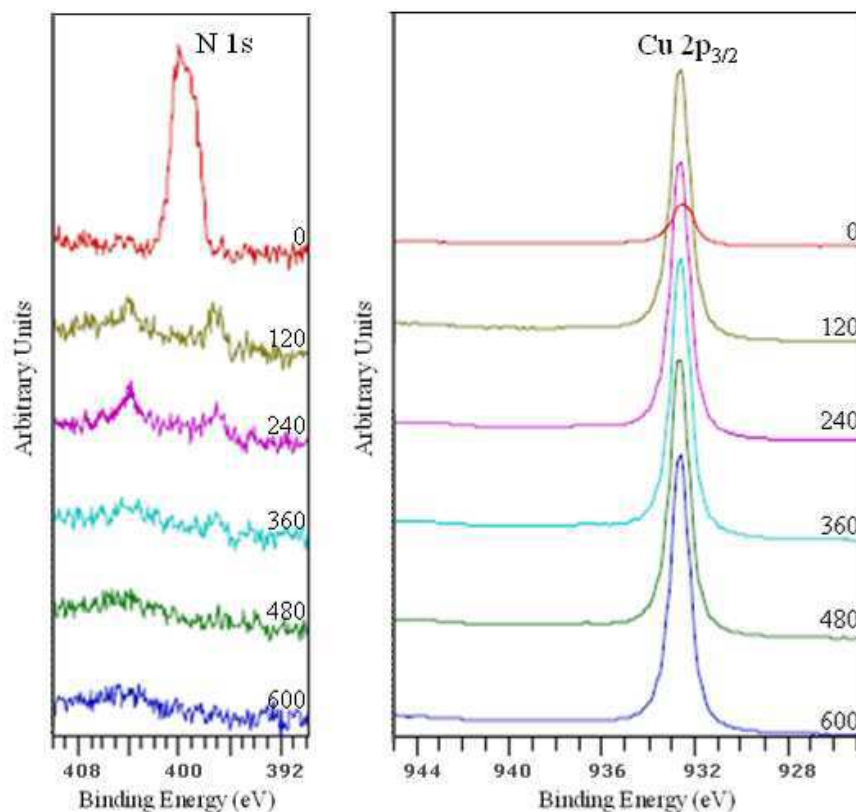


Figure 3.6 : Analyse XPS en profondeur du cuivre implanté à l'azote pour les énergies de liaison N 1s et Cu 2p<sub>3/2</sub>. Pulvérisation jusqu'à 600 nm (600 s)

A la surface de l'échantillon implanté, le pic caractéristique de l'énergie de liaison N 1s est visible à 400 eV, mais comme celui-ci n'est plus visible à 120 nm de profondeur, le pic observé correspond vraisemblablement à de l'azote adsorbé à la surface.

Deux pics (397 et 403,5 eV) de faible intensité sont visibles à 120 et 240 nm de profondeur. Bien que le pic à 397 eV puisse indiquer la présence de nitrure de cuivre, la pertinence de cette hypothèse est mise à rude épreuve au regard de la très faible intensité observée. En effet, la présence de nitrure de cuivre est aisément détectable par XPS [3.1, 3.2, 3.3, 3.4], et la même technique a permis d'observer la présence de nitrure de magnésium. Dans l'hypothèse où ce pic serait dû à la présence de nitrure de cuivre, la quantité de nitrure formée serait alors très faible.

En observant le pic caractéristique de l'énergie de liaison Cu 2p<sub>3/2</sub>, on constate que celui-ci est visible à toutes les profondeurs, et qu'il reste constant à 932,8 eV. Or, Soto [3.3] a démontré en réalisant des nitrures de cuivre de stœchiométrie variable, que l'énergie de liaison du Cu 2p<sub>3/2</sub> augmente lorsque celui-ci est lié à de l'azote sous forme de nitrure. Cette augmentation d'énergie de liaison de l'élément liant a également été observée pour de nombreux types de nitrures [3.3].

Ainsi, nous pouvons conclure que l'implantation d'azote dans le cuivre pur n'a pas permis la formation d'une phase de type nitrure métallique.

### 3.2.3 Nano-indentation

La dureté superficielle du magnésium et du cuivre a été mesurée avant et après implantation d'azote grâce à un nano-indenteur. Les résultats obtenus sur le magnésium (Figure 3.7) démontrent que l'implantation d'azote a fortement augmenté la dureté superficielle. Cette augmentation est due à la présence de nitrure de magnésium (mis en évidence auparavant). La présence de cette nouvelle phase permet de dépasser les 3 GPa de dureté maximum en surface, avec un gradient de dureté jusqu'à environ 400 nm de profondeur.

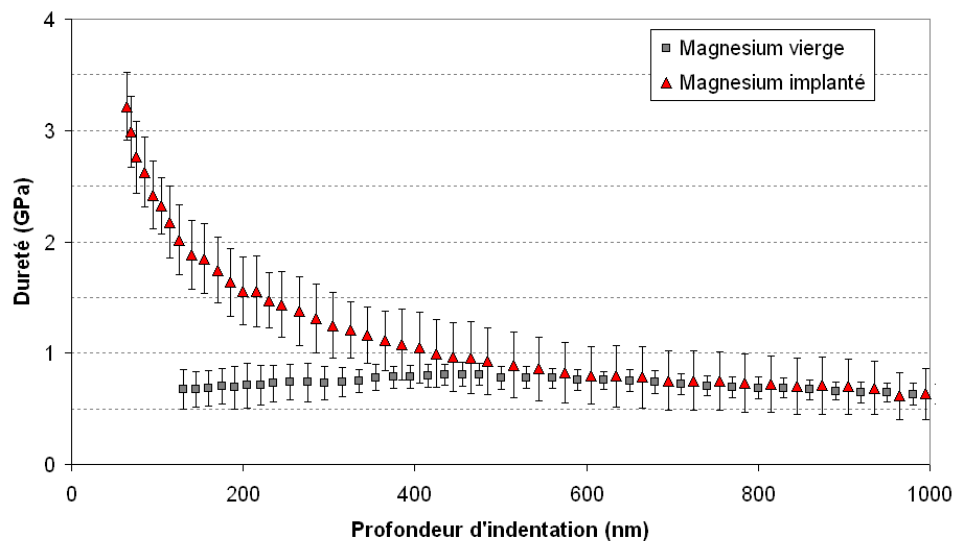


Figure 3.7 : Profils de dureté obtenus pour le magnésium vierge et le magnésium implanté



Les résultats obtenus sur le cuivre (Figure 3.8) démontrent qu'il n'y a aucune augmentation de la dureté superficielle. Ce résultat est cohérent avec les analyses effectuées précédemment, car aucun nitrure de cuivre n'a pu être observé par DRX ou XPS.

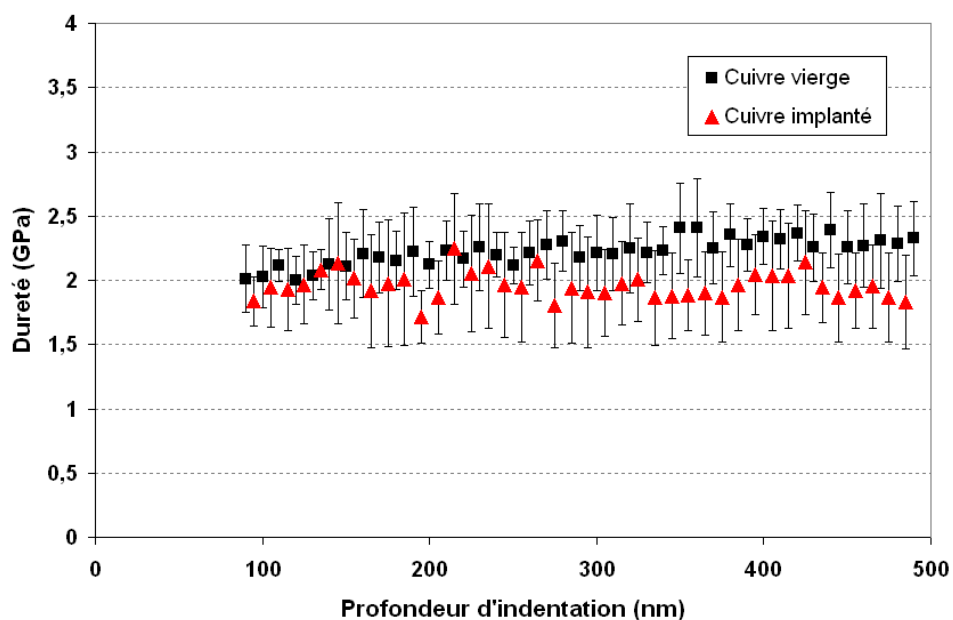


Figure 3.8 : Profils de dureté obtenus pour le cuivre vierge et le cuivre implanté dose 6,4



## Conclusion

Une étude préliminaire des effets comparés de l'implantation ionique d'azote sur la microstructure et la dureté superficielle du cuivre et du magnésium a été effectuée. Nous avons mis en évidence que l'implantation d'azote dans le magnésium permet de former une phase stable de nitrure de magnésium  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . Cette phase induit une augmentation significative de la dureté superficielle, et permet de dépasser 3 GPa (soit 4 fois plus que la dureté du magnésium non traité). L'implantation d'azote dans le cuivre n'a pas permis la formation de nitrure de cuivre, bien que les conditions d'implantation aient été choisies afin d'être proche de celles utilisées par les auteurs ayant déjà observé la formation d'une telle phase [3.2]. Comme décrit dans l'étude bibliographique du chapitre 1, ceci est dû au fait que des nitrures de cuivre stables semblent particulièrement difficiles à former, contrairement aux autres nitrures métalliques tels que le TiN, l'AlN ou le  $\text{Fe}_4\text{N}$ . L'étude menée par nano-indentation montre qu'aucune modification de la dureté superficielle du cuivre n'a été observée pour la dose d'azote étudiée ( $6,4 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>).

Dans la mesure où le cuivre et le magnésium ont été implantés par le même procédé et caractérisés par les mêmes équipements, nous pouvons alors conclure avec certitude que l'absence d'effet significatif de l'implantation d'azote dans le cuivre n'est pas liée au procédé d'implantation utilisé, ni à des moyens de caractérisation qui seraient inadaptés.

Cependant, cette conclusion ne doit pas nous empêcher d'approfondir les recherches au sujet de l'implantation d'azote dans le cuivre.

Dans ce chapitre, seul le cuivre pur a été utilisé. Or, il est possible que l'azote ne forme pas de nitrure dans le cuivre pur, mais qu'il en forme lorsque celui-ci est déjà allié. C'est pour cette raison que nous allons étudier les effets de l'implantation d'azote dans deux alliages cuivreux couramment utilisés dans l'industrie : le laiton et le bronze.

Nous allons également étudier plusieurs doses d'implantation comprises entre 1,4 et  $6,4 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. En effet, il est possible que l'absence d'effet observée dans ce chapitre soit la conséquence d'un surdosage en azote. En étudiant les effets pour différentes doses d'azote implantées, nous verrons s'il existe une dose d'implantation optimale.

Enfin, les conditions d'implantation utilisées ne permettant pas d'implanter l'azote à des profondeurs supérieures à 500 nm, il est alors primordial d'utiliser des techniques de caractérisation d'extrême surface permettant de mettre en évidence si l'implantation a eu un effet ou non. Outre les analyses XPS et DRX déjà utilisées dans ce chapitre, de nouvelles techniques complémentaires vont être utilisées, telles que l'AFM, le SIMS et l'EBS.

Afin de caractériser les effets de surfaces induits par l'implantation ionique, et en plus des mesures de dureté par nano-indentation, des tests d'usure et des mesures de résistance à la corrosion par voltampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique seront mise en œuvre.

Cette étude exhaustive sur le cuivre, le laiton et le bronze va nous permettre de déterminer de manière catégorique si l'implantation ionique d'azote a un effet sur les propriétés de ces trois matériaux.

## Références bibliographiques du chapitre 3

- [3.1] **Z.Q. Liu, W.J. Wang, T.M. Wang, S. Chao, S.K. Zheng**, Thermal stability of copper nitride films prepared by rf magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 325 (1998) 55–59
- [3.2] **P.D. Prabhawalkar, D.C. Kothari, M.R. Nair, P.M. Raole**, XPS study at various temperature of nitrogen implanted copper, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 7 (1985) 147-150
- [3.3] **G. Soto, W. de la Cruz, M.H. Farias**, XPS, AES, and EELS characterization of nitrogen-containing thin films, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 135 (2004) 27–39
- [3.4] **L.J. Cristina, R.A. Vidal, J. Ferrón**, Surface characterization of nitride structures on Cu(001) formed by implantation of N ions: An AES, XPS and LEIS study, *Surface Science* 602 (2008) 3454–3458



# Chapitre 4

## **Caractérisation avancée du cuivre et des alliages cuivreux traités par implantation ionique d'azote**



## Introduction

Dans ce quatrième chapitre, l'implantation d'azote dans les alliages cuivreux est étudiée de manière plus approfondie sur 3 types de matériaux et alliages : du cuivre pur, du laiton et du bronze. Ainsi, nous saurons si l'absence d'effet sur la microstructure et la dureté superficielle constatée dans le chapitre 3 est due à la nature du matériau implanté. L'implantation étant réalisée en extrême surface, des méthodes d'analyses particulièrement adaptées ont été utilisées, afin de caractériser de manière précise les effets de l'implantation d'azote sur les propriétés surfaciques des alliages cuivreux.

Tout d'abord, la microstructure et la composition chimique des alliages cuivreux étudiés par observations métallographiques et analyses EDS seront présentées, avant que ceux-ci soient implantés avec de l'azote. Ensuite, nous analyserons l'impact de l'implantation ionique d'azote sur la topographie de surface par des observations en microscopie à force atomique (AFM). Puis des techniques expérimentales telles que la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), la diffraction des rayons X en incidence rasante, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la diffraction des électrons rétro-diffusés (EBSD) seront utilisées afin d'évaluer la sensibilité des différents alliages à l'implantation d'azote.

## 4.1 Analyse des alliages cuivreux utilisés pour cette étude

### 4.1.1 Analyse métallographique

Une attaque chimique au chlorure ferrique a été effectuée afin de révéler la microstructure du laiton et du bronze avant implantation ionique. L'analyse métallographique du cuivre a été présentée dans le chapitre 3 (Figure 3.1). L'analyse du laiton révèle que celui-ci présente une microstructure hypo-eutectique constituée de dendrites  $\alpha$  riches en cuivre entre lesquelles le mélange eutectique  $\alpha+\beta$  s'est formé (Figure 4.1). Enfin, le bronze utilisé dans cette étude est un alliage biphasé à microstructure dendritique/eutectoïde ( $\alpha/\alpha+\delta$ ), présentant des précipités de 10 à 50  $\mu\text{m}$  (Figure 4.2).

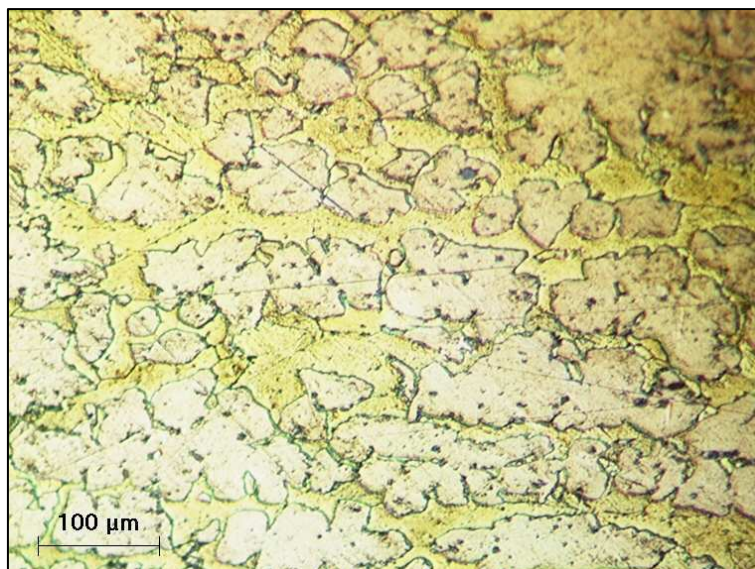


Figure 4.1 : Analyse métallographique du laiton

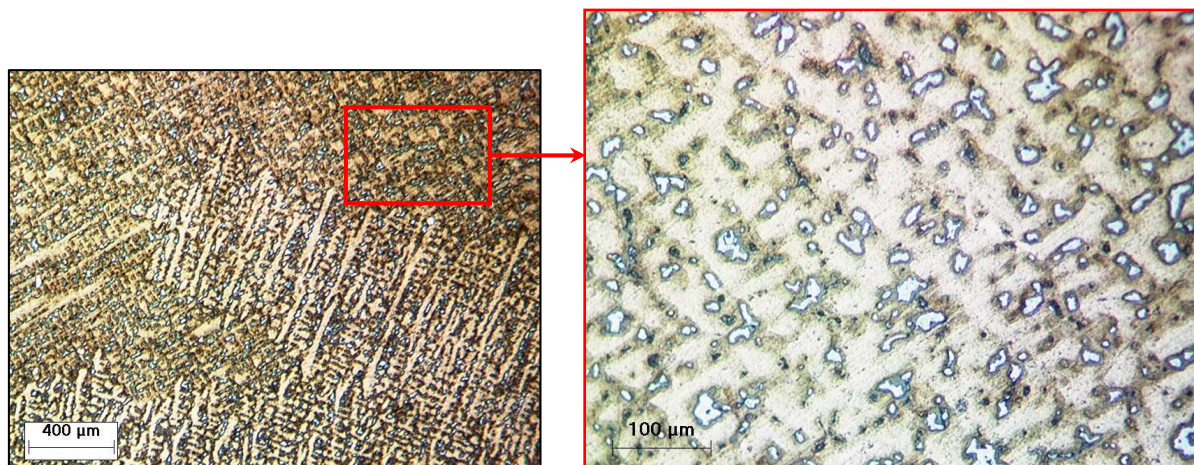


Figure 4.2 : Analyse métallographique du bronze à différents grossissements



#### 4.1.2 Contrôle de la composition chimique

La composition chimique du cuivre, du laiton, et du bronze a été contrôlée par EDS avant implantation ionique d'azote.

##### *a- Analyse du cuivre*

L'analyse EDS d'un échantillon de cuivre (Figure 4.3) démontre que le cuivre utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse contient tellement peu d'impuretés que celles-ci ne peuvent être détectées par EDS.

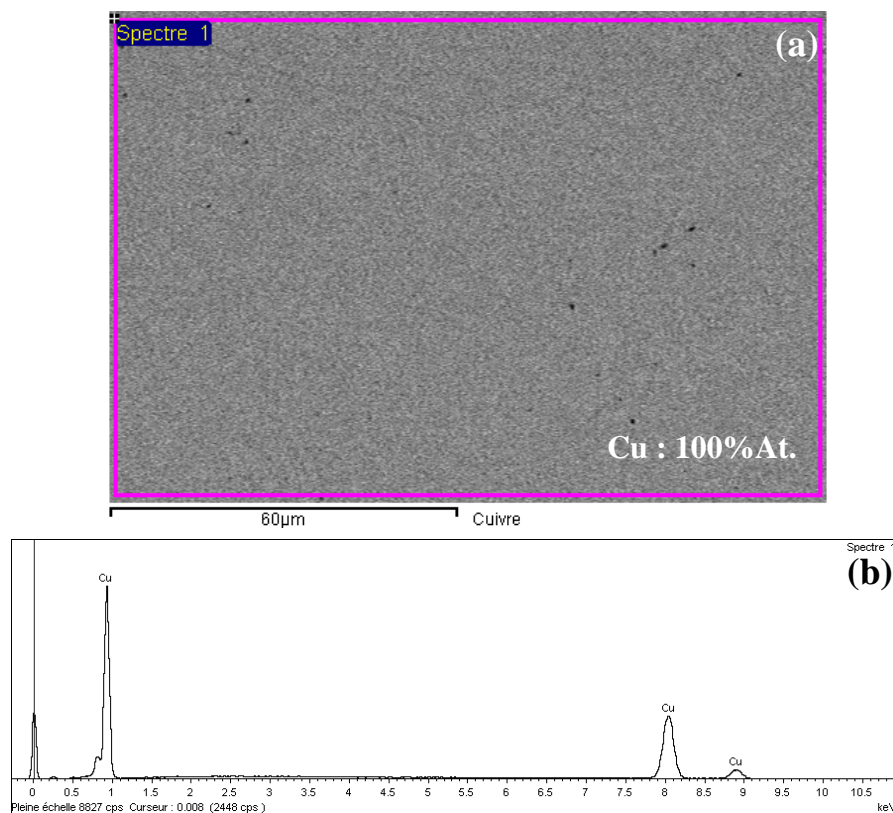


Figure 4.3 : Analyse EDS d'un échantillon de cuivre.  
Analyse cartographique (a) et spectre obtenu (b).

### ***b- Analyse du laiton***

L'analyse EDS du laiton (Figure 4.4) démontre que celui-ci contient environ 41%<sub>atomique</sub> de zinc. D'après les résultats obtenus et le diagramme de phase présenté dans le Chapitre 1 (Figure 1.3), il s'agit donc bien d'un laiton binaire  $\alpha + \beta$ . Des précipités de plomb (sous forme d'inclusions) sont également visibles (mis en évidence Figure 4.4.b).

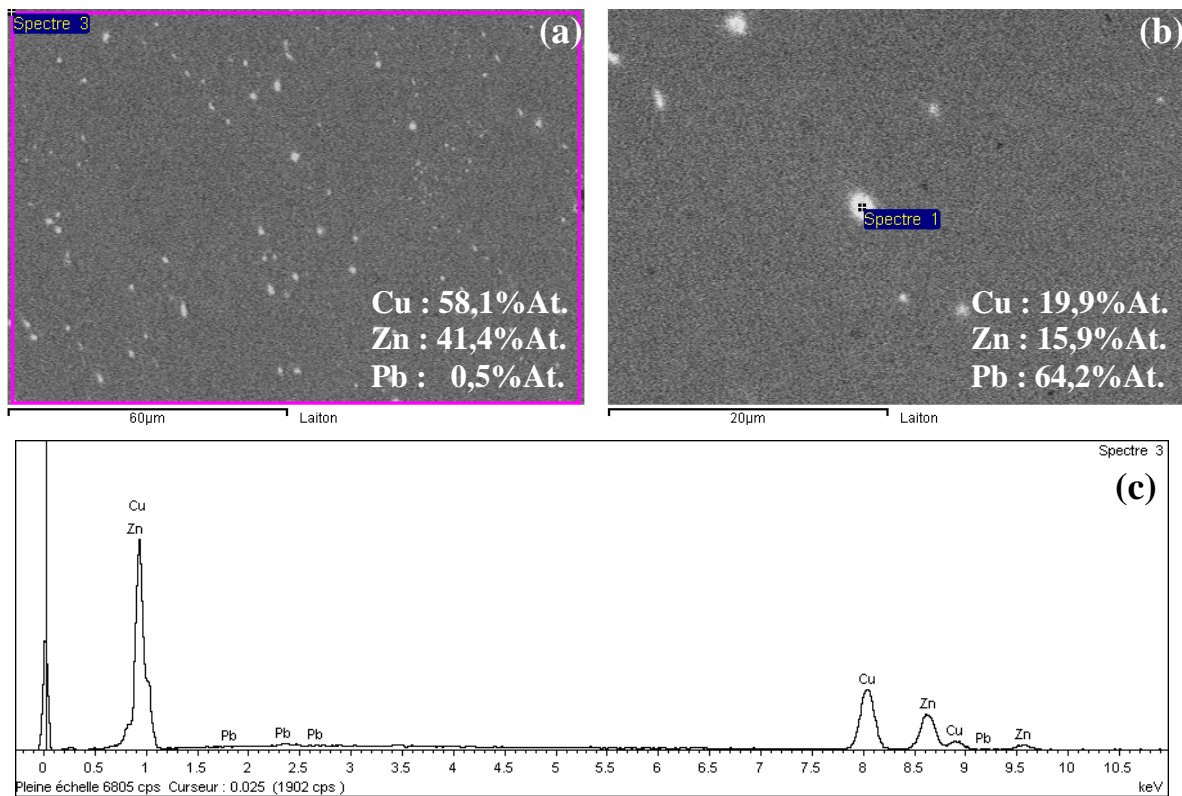


Figure 4.4 : Analyse EDS d'un échantillon de laiton.  
Analyse cartographique (a), ponctuelle sur un précipité (b),  
et spectre obtenu pour l'analyse cartographique (c).

### c- Analyse du bronze

L'analyse EDS du bronze (Figure 4.5) révèle que celui-ci contient environ 4,8%<sub>atomique</sub> d'étain et 3,8%<sub>atomique</sub> zinc ainsi que des précipités de plomb (mis en évidence Figure 4.5.c). Ce bronze contient également des phases plus riches en étain (Figure 4.5.b). D'après le diagramme de phase présenté dans la Chapitre 1 (Figure 1.4), il s'agit donc d'un bronze biphasé, constitué d'une matrice de bronze  $\alpha$  dans laquelle le mélange eutectoïde  $\alpha+\delta$  et des inclusions de plomb se sont formés.

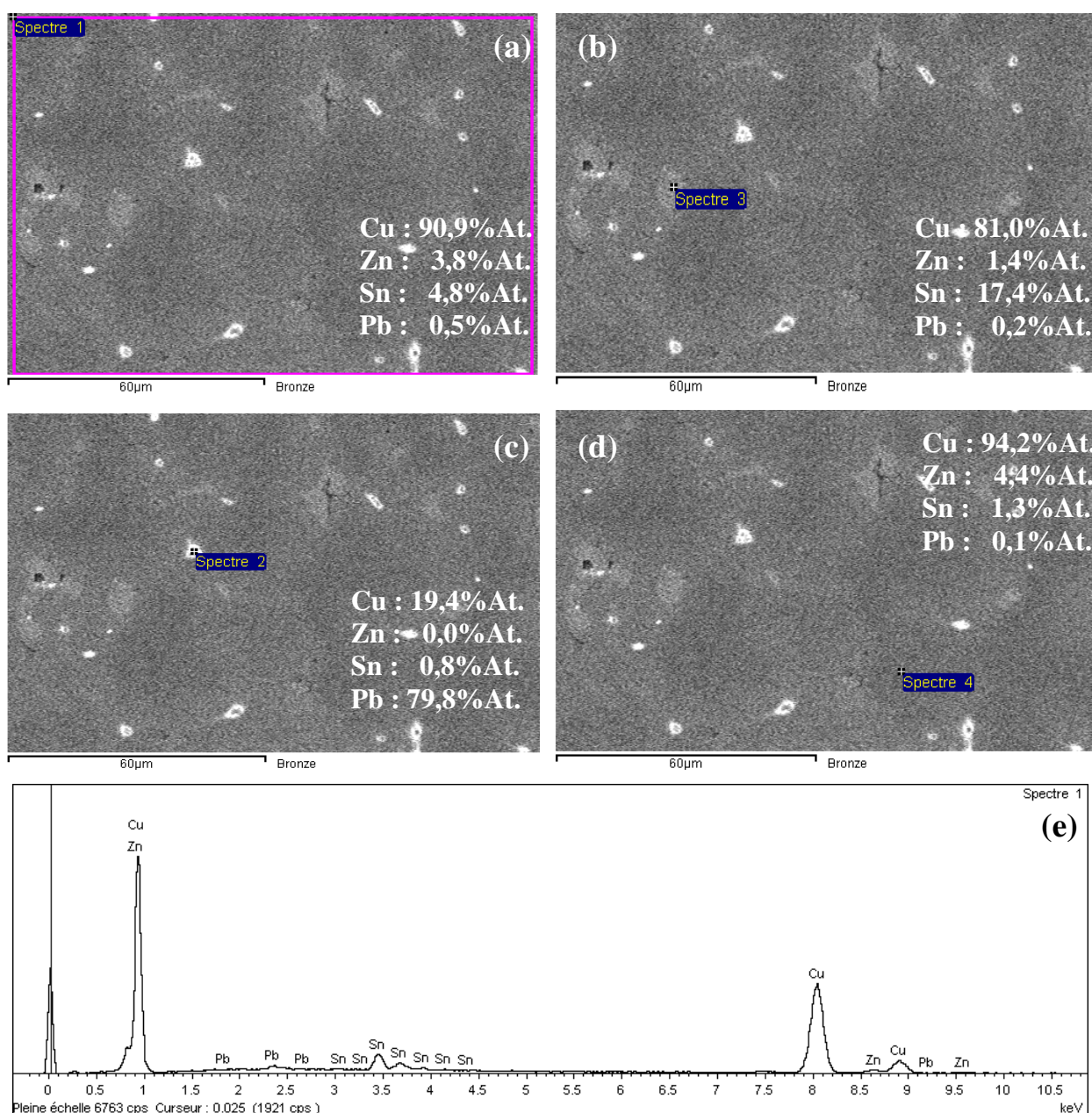


Figure 4.5 : Analyse EDS d'un échantillon de bronze.  
Analyse cartographique (a), ponctuelles en différents points (b) (c) (d),  
et spectre obtenu pour l'analyse cartographique (e).

## **4.2 Analyse des effets de l'implantation ionique sur la topographie, la composition et la microstructure**

### **4.2.1 Analyse topographique par Microscopie à Force Atomique (AFM)**

La surface de différents échantillons de cuivre polis électrolytiquement a été analysée par AFM avant et après implantation ionique d'azote (dose 2,7). Afin de s'assurer d'observer la même zone avant et après implantation, celle-ci a été repérée par des indentations réalisées au nano-indenteur (Figure 4.6). Après implantation, la microstructure polycristalline du cuivre est révélée : les grains sont distinctement visibles (Figure 4.6.a et 4.6.b), même en microscopie optique. La micrographie optique présentée Figure 4.7 illustre parfaitement ce phénomène. En effet, nous pouvons distinguer clairement la limite entre la zone non implantée et la zone implantée. Cela est dû au phénomène de pulvérisation qui a lieu lors de l'implantation ionique (voir Chapitre 1).

Il est connu que le phénomène de pulvérisation modifie de manière hétérogène la topographie d'un échantillon implanté : en effet, la vitesse de pulvérisation peut varier selon l'orientation cristallographique [4.1]. Ainsi, les grains dont l'orientation est plus dense en atomes vont être pulvérisés moins rapidement que les grains moins denses, créant des différences de hauteurs significatives entre les grains (Figure 4.8). Cet effet est très marqué pour les matériaux à structure cubique à faces centrées ayant été polis électrolytiquement [4.1], comme c'est le cas dans cette étude.



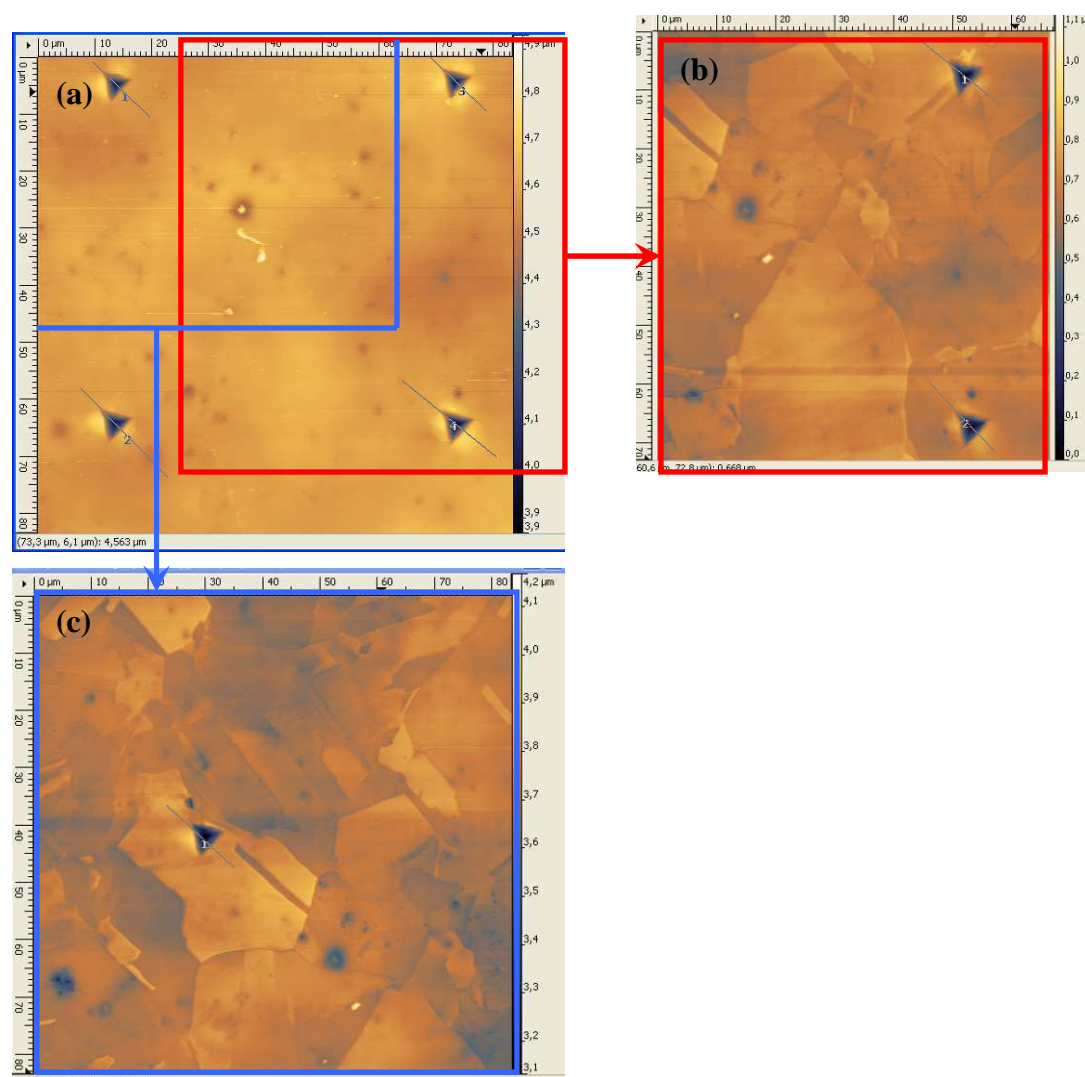


Figure 4.6 : Repérage à l'aide de 4 indentations d'une zone à la surface du cuivre avant implantation (a) et observation de la même zone après implantation (b, c)

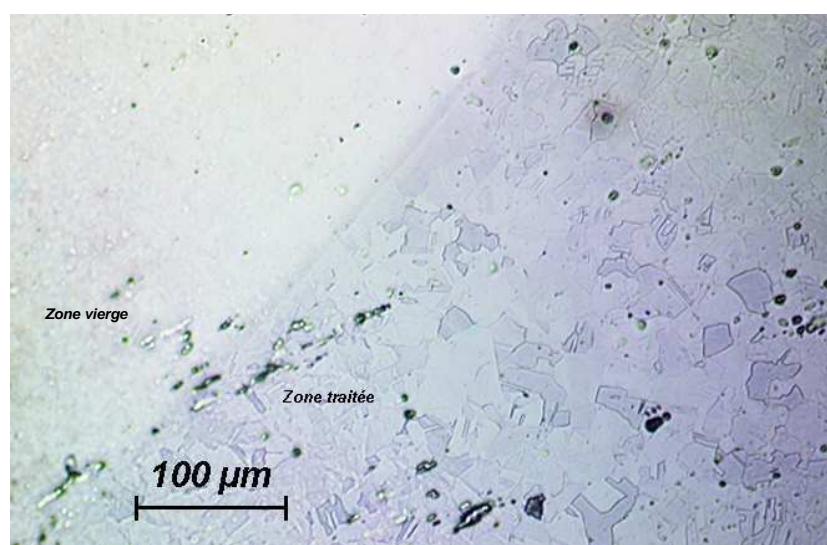


Figure 4.7 : Observation au microscope optique de la frontière entre une zone implantée et une zone non implantée d'un échantillon de cuivre

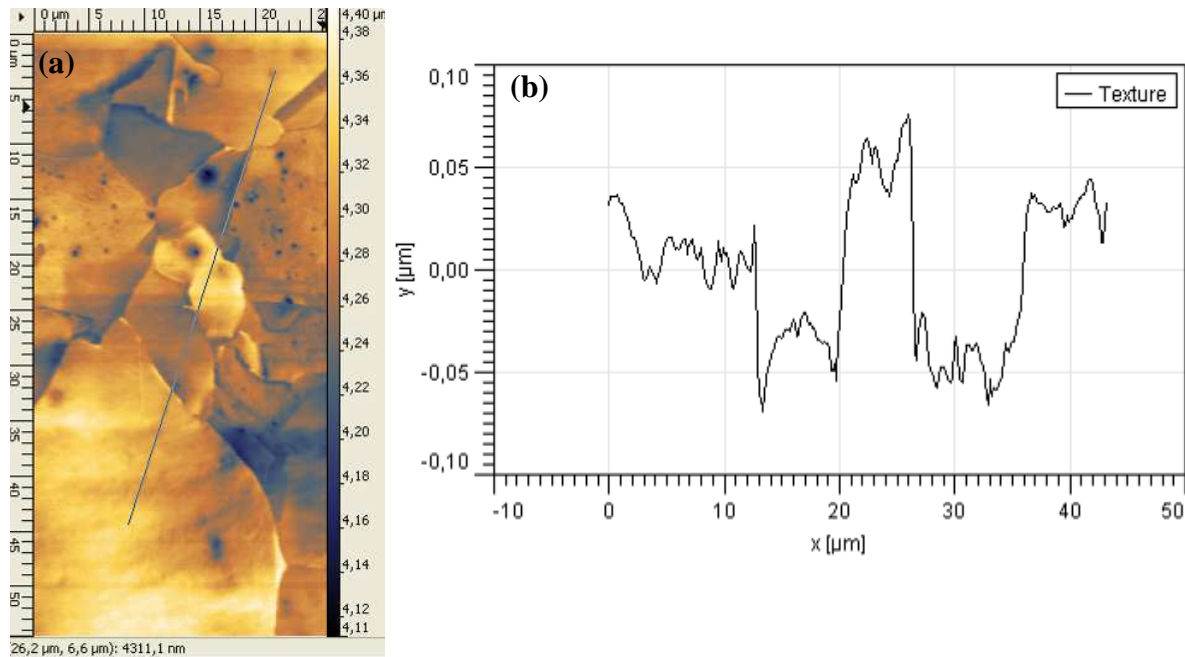


Figure 4.8 : Analyse AFM de la surface d'un échantillon de cuivre implanté à l'azote (a) et analyse de la topographie suivant une trajectoire (b).

Cependant, il est légitime de se demander si la pulvérisation est le seul phénomène à l'origine de cette différence de hauteur entre les grains (parfois supérieure à 100 nm). Afin de répondre à cette interrogation, la profondeur des empreintes d'indentation servant de point de repère (Figure 4.6.a) a été mesurée avant et après implantation.

Le fond de l'empreinte d'indentation ayant été écroui, celui-ci est peu sensible à la pulvérisation, et sous l'effet de la pulvérisation de la surface, l'empreinte d'indentation devrait alors être moins profonde après implantation. Or, les mesures indiquent que cette profondeur est restée constante ou a même augmenté dans certains cas (Figure 4.9).

Nous pouvons donc en conclure que la pulvérisation n'est pas la cause principale de la différence de hauteur entre les grains.

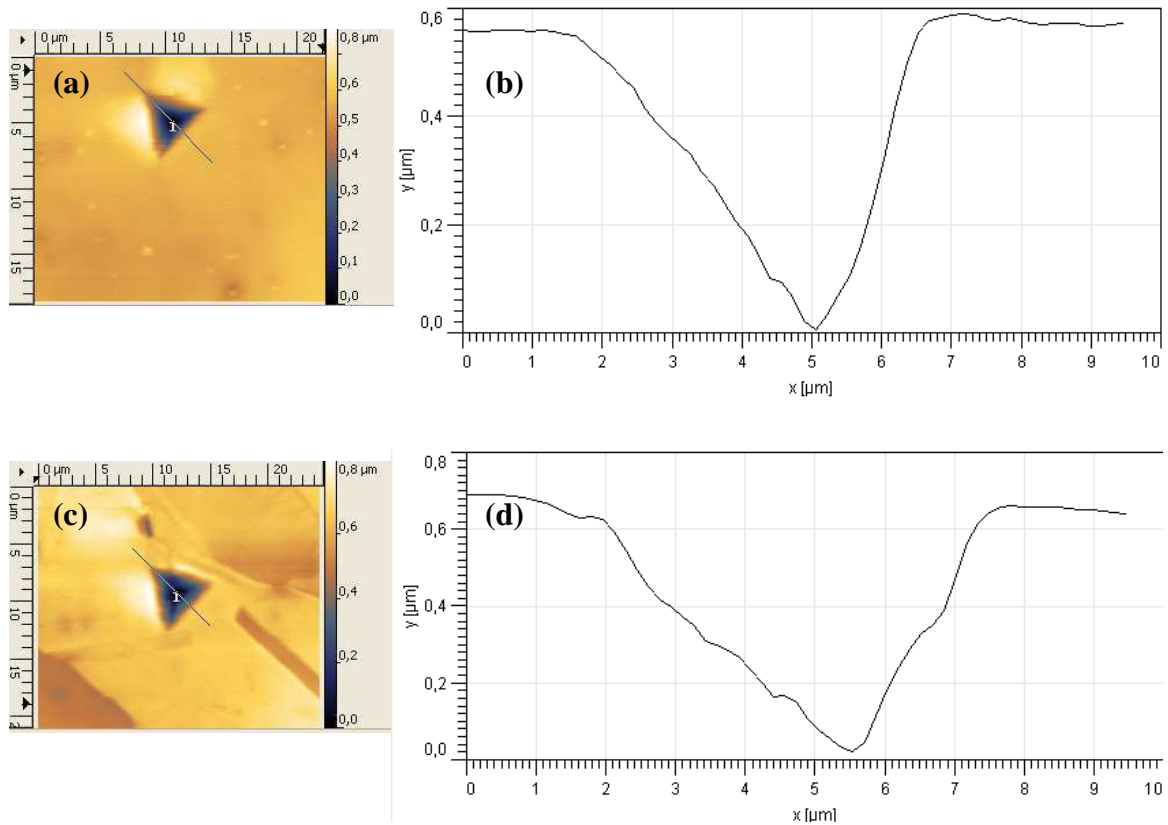


Figure 4.9 : Mesure de la profondeur de la même empreinte d'indentation avant (a, b) et après (c, d) implantation ionique.

L'une des hypothèses pouvant expliquer ce phénomène serait la formation d'une phase "expansée", comme cela a été observé lorsque de fortes doses d'azote sont implantées dans de l'acier austénitique (Figure 4.10) [4.2, 4.3, 4.4, 4.5]. De manière similaire, une phase "expansée" pourrait se former préférentiellement dans le cuivre en fonction de l'orientation cristallographique des grains.

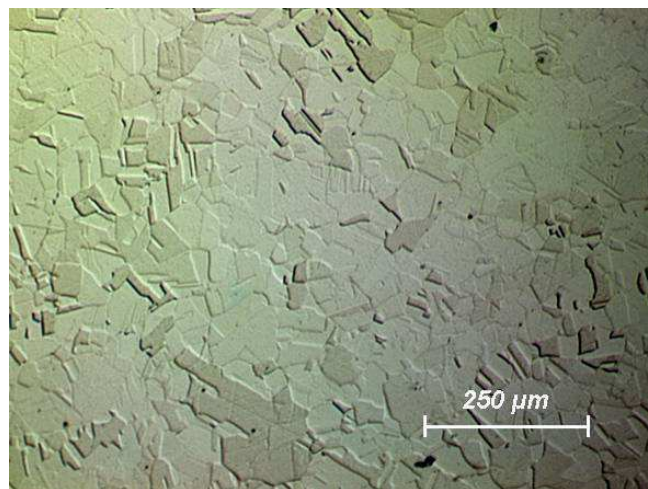


Figure 4.10 : Formation d'austénite expansée après implantation d'azote dans un acier inoxydable austénitique (dose  $\approx 2.10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>)

L'analyse AFM de la surface des échantillons permet également de mesurer la rugosité. Différentes mesures ont été réalisées sur plusieurs échantillons (dont un exemple est présenté Figure 4.11), et il apparaît qu'en raison du phénomène décrit précédemment, la rugosité augmente légèrement après l'implantation d'azote.

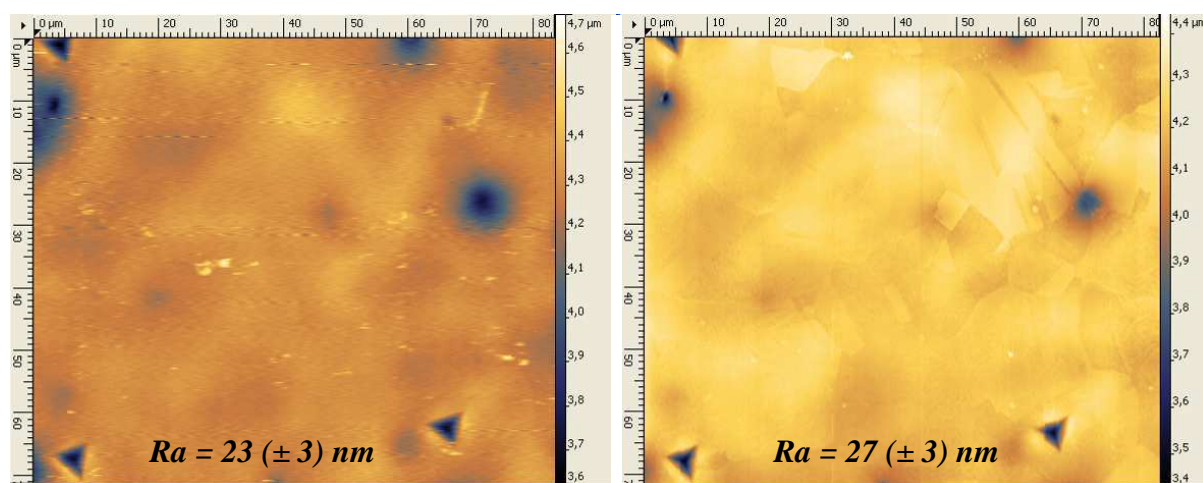


Figure 4.11 : Analyse AFM d'une zone repérée par des indentations afin de déterminer la rugosité avant (a) et après (b) implantation.

#### 4.2.2 Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La spectroscopie de masse d'ions secondaires permet de vérifier que l'implantation d'azote dans le cuivre a été efficace, et que l'azote implanté est toujours présent. Cette technique a été réalisée sur un échantillon de cuivre vierge poli électrolytiquement ainsi que sur un échantillon de cuivre implanté à l'azote avec une dose de 3,5. Celui-ci a également été poli électrolytiquement avant implantation. Grâce au SIMS, il est possible de déterminer l'évolution des éléments constituant le matériau en fonction du temps de pulvérisation. Pour déterminer cette évolution en fonction de la profondeur, il devient alors nécessaire de connaître la vitesse de pulvérisation du couple matériau/ion étudié. Il existe de nombreuses références concernant la vitesse d'érosion du cuivre soumis à un bombardement d'ions  $\text{Cs}^+$ , cependant, comme nous souhaitons étudier du cuivre implanté à l'azote, il est fort probable que les caractéristiques du matériau aient changées, et ces standards risquent de ne plus être applicables. Lors d'une analyse SIMS de type "profilométrie en profondeur", le faisceau d'ions incidents est focalisé sur une zone d'environ 20  $\mu\text{m}$  de côté, ce qui laisse un cratère comme illustré Figure 4.12.



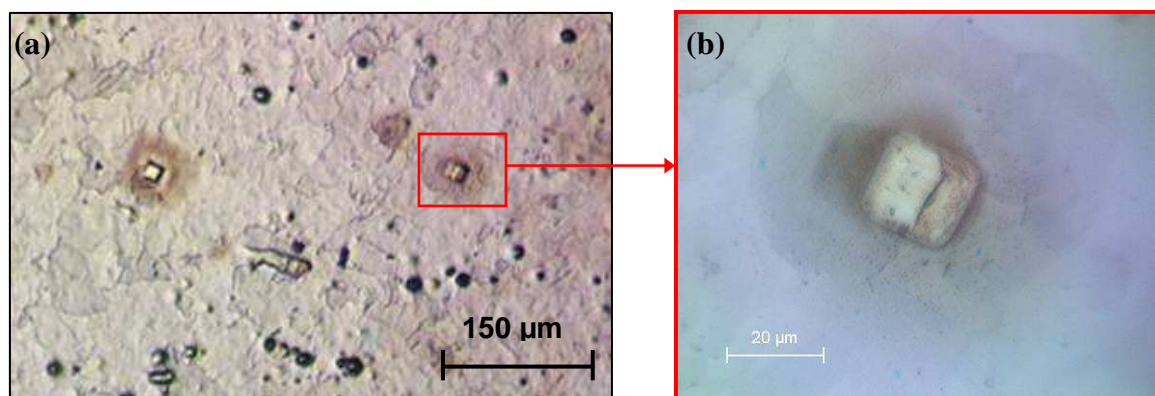


Figure 4.12 : Surface d'un échantillon de cuivre après deux analyses Nano-SIMS (a) et observation à fort grossissement d'un des cratères créé par pulvérisation (b)

En mesurant la profondeur de ce cratère par microscopie à force atomique (AFM), il est donc possible, pour chaque analyse Nano-SIMS effectuée, de calculer la vitesse de pulvérisation, et d'en déduire une vitesse de pulvérisation moyenne.

Les résultats de l'analyse AFM sur l'échantillon de cuivre vierge sont présentés Figure 4.13. Des analyses profilométriques suivant quatre trajectoires (Figures 4.13.b et 4.13.c) démontrent que le cratère créé par l'analyse SIMS mesure environ 400 nm de profondeur.

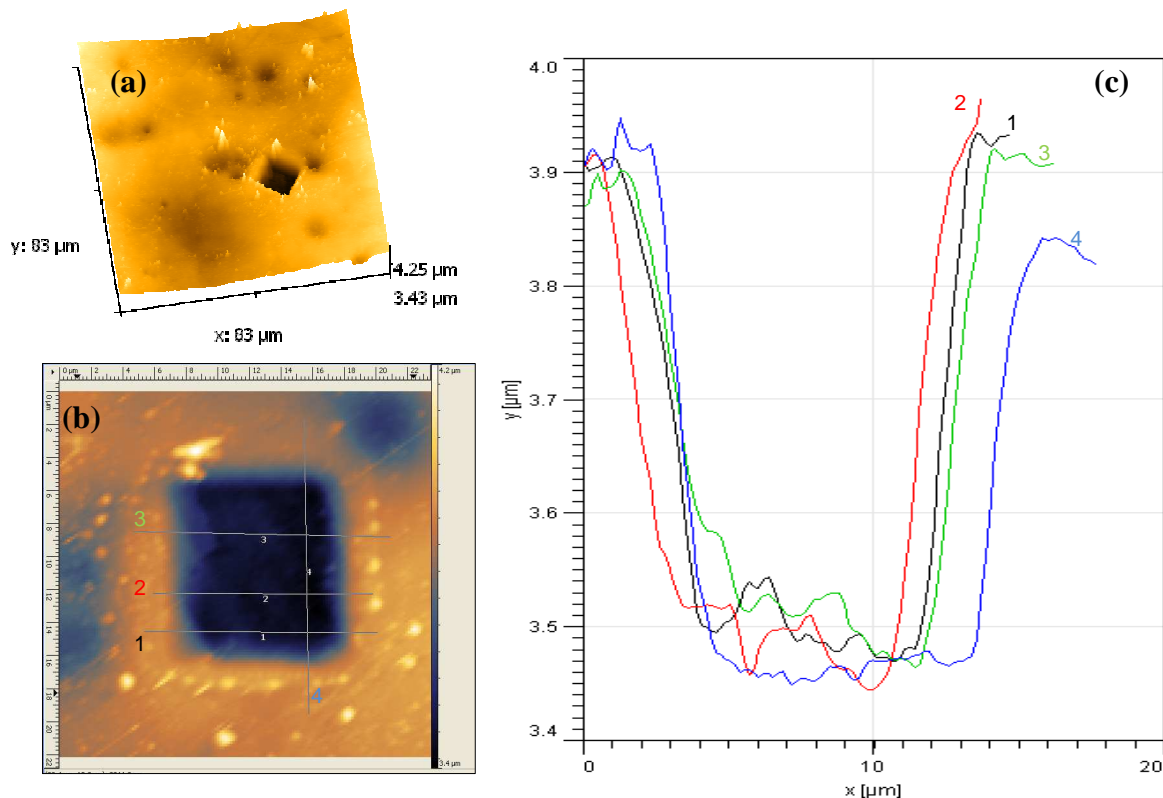


Figure 4.13 : Analyse AFM du cratère SIMS sur l'échantillon de cuivre vierge. Vue 3D (a) et mesures profilométriques de la profondeur suivant différentes trajectoires (b, c)

Deux analyses Nano-SIMS ont été effectuées sur l'échantillon de cuivre implanté à l'azote (Figure 4.12). Les deux cratères créés par pulvérisation ont été analysés par AFM, et les résultats sont présentés Figures 4.14 et 4.15. L'analyse profilométrique sur le premier cratère (Figure 4.14) démontre que celui-ci mesure environ 500 nm de profondeur. Cette analyse permet également d'observer à nouveau le phénomène décrit précédemment (voir point 4.2.1): la surface du grain dans lequel l'analyse SIMS a été faite est surélevée de 100 nm par rapport au reste de l'échantillon (Figure 4.14.c).

L'analyse du deuxième cratère (Figure 4.15) est particulièrement intéressante car celui-ci est situé sur un joint de grain. On constate que la pulvérisation du cuivre par les ions  $\text{Cs}^+$  au cours de l'analyse SIMS dépend fortement de l'orientation cristallographique des grains. Celle-ci a été deux fois moins rapide pour le grain situé au centre de la Figure 4.15.b, créant une marche de plus de 300 nm dans la zone analysée par Nano-SIMS. Cette différence de vitesse de pulvérisation est donc problématique pour l'interprétation des données recueillies lors de l'analyse Nano-SIMS. Le joint de grain étant situé approximativement au milieu du cratère, c'est donc la moyenne entre les deux vitesses qui a été utilisée pour l'étalonnage des résultats Nano-SIMS.

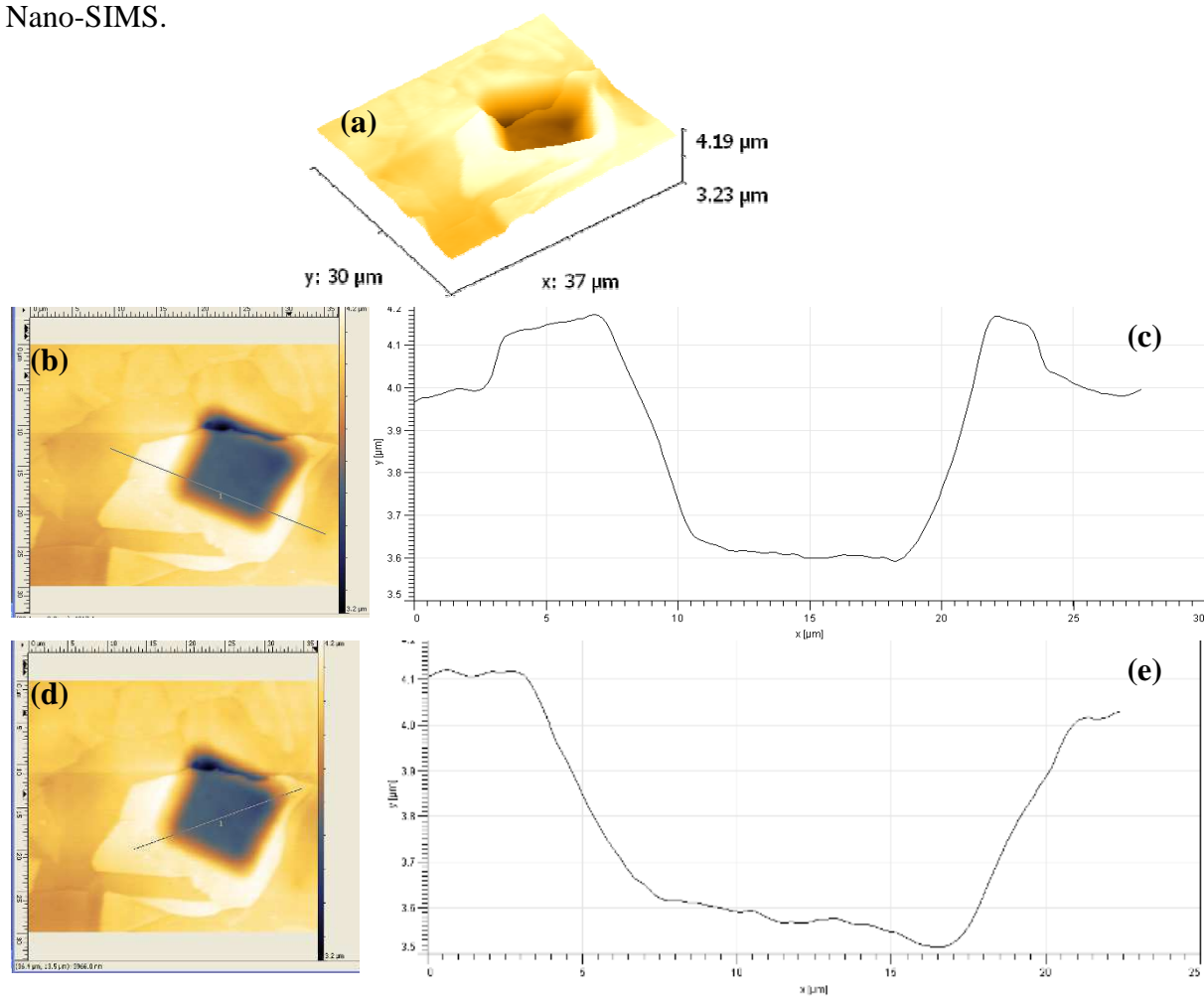


Figure 4.14 : Analyse AFM du cratère #1 sur l'échantillon de cuivre implanté.  
Vue 3D (a) et mesures profilométriques de la profondeur suivant  
deux trajectoires (b, c, d, e) dont une diagonale (d, e)

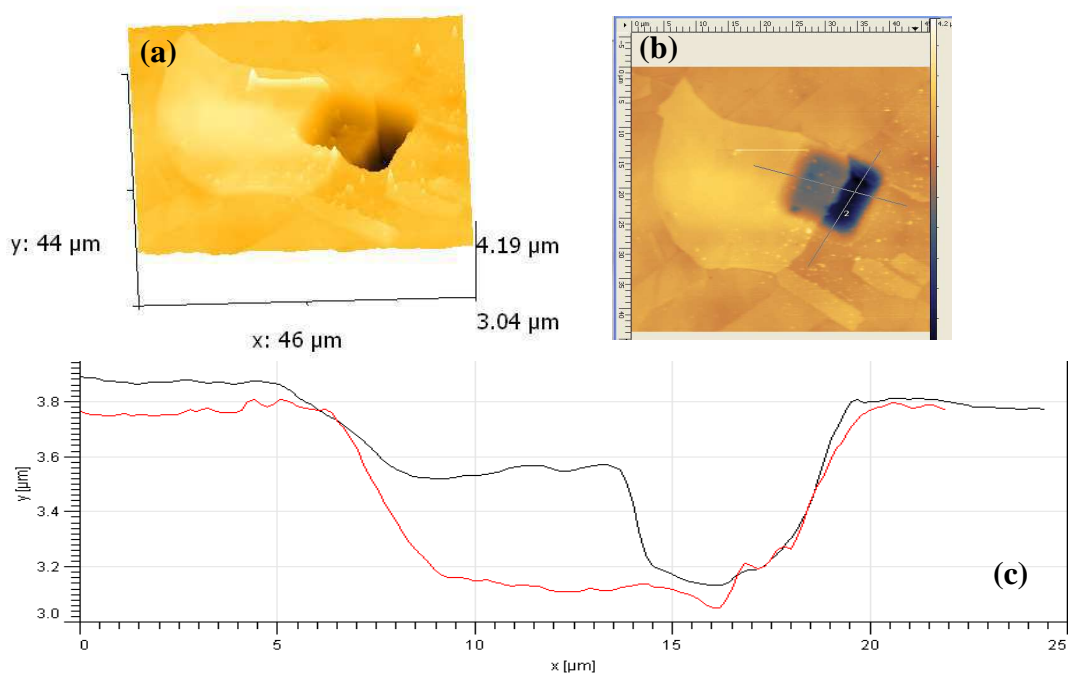


Figure 4.15 : Analyse AFM du cratère #2 sur l'échantillon de cuivre implanté.  
Vue 3D (a) et mesures profilométriques de la profondeur suivant  
deux trajectoires perpendiculaires (b, c)

La Figure 4.16, qui a pu être étalonnée en profondeur grâce aux mesures profilométriques des cratères Nano-SIMS, nous permet de constater que de l'azote est toujours détecté dans le cuivre après implantation. Celui-ci est présent jusqu'à une profondeur d'environ 300 nm. Il est intéressant de souligner que lors de l'analyse effectuée sur le joint de grain (cratère #2), une quantité d'azote plus importante a été détectée que pour l'analyse d'un grain (cratère #1), alors que le volume analysé était moins important. Cela pourrait indiquer que l'azote implanté se situe préférentiellement aux joints de grains.

Afin de déterminer la concentration d'azote en fonction de la profondeur, nous avons estimé la quantité d'ions implantés dans le volume analysé par NanoSIMS (cratère #1). Sachant la quantité totale d'atome de cuivre dans ce même volume, il a alors été possible de calculer la concentration atomique d'azote (détails du calcul en Annexe 1). Le résultat obtenu a été comparé au résultat de la simulation mise au point par Quertech Ingénierie (Figure 4.17). D'après la simulation et les résultats obtenus par NanoSIMS, la concentration d'azote est supérieure à 15% sur les 100 premiers nanomètres. Il est essentiel de souligner que la courbe de concentration atomique obtenue expérimentalement ne correspond pas parfaitement au modèle obtenu par simulation (surtout dans les 80 premiers nanomètres). En effet, un matériau réel est difficilement modélisable en raison des impuretés et défauts qu'il peut contenir ainsi que des molécules pouvant être présentes en surface. Malgré cette différence, en observant la Figure 4.17, nous pouvons considérer la simulation comme assez proche de la réalité.

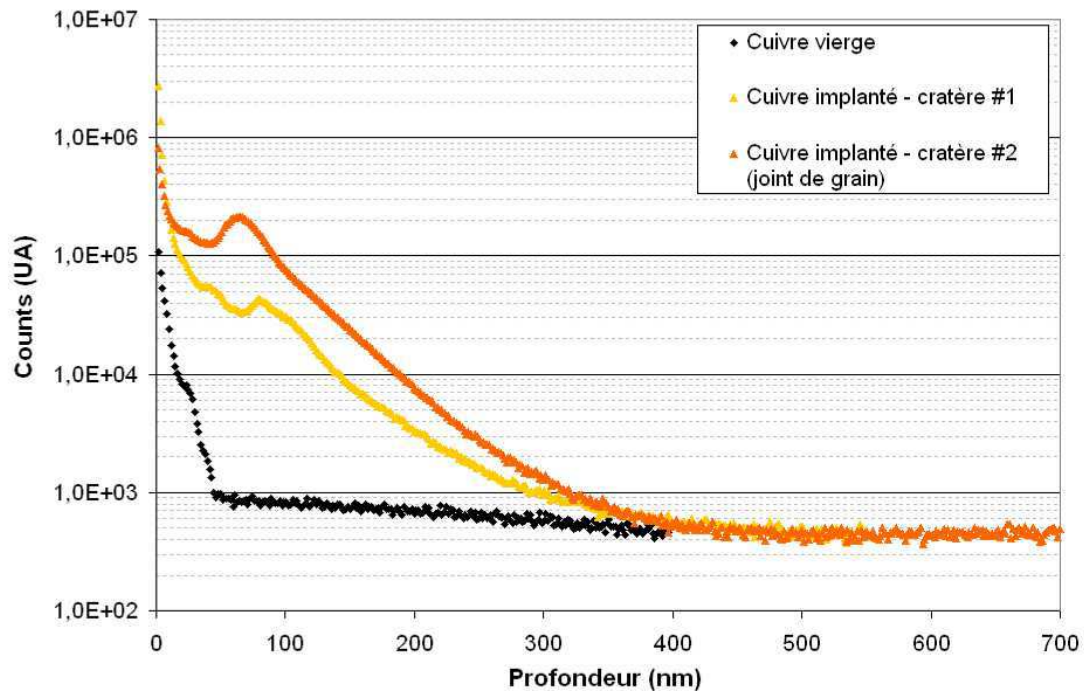


Figure 4.16 : Concentration d'azote (en Unités Arbitraires) en fonction de la profondeur, après étalonnage de la vitesse de pulvérisation

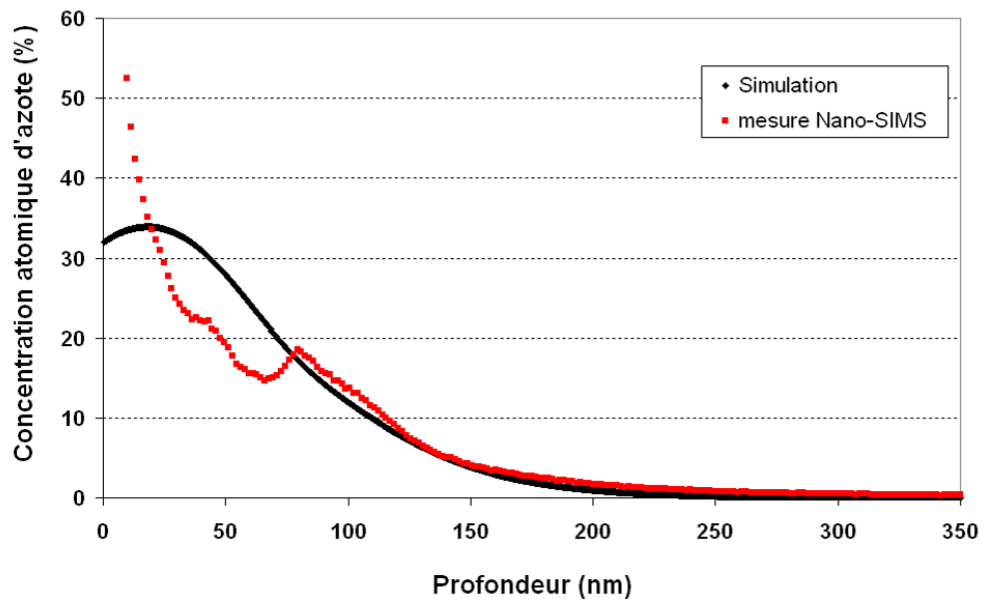


Figure 4.17 : Comparaison entre la concentration atomique d'azote calculée d'après les résultats Nano-SIMS et celle obtenue par l'outil de simulation développé par Quertech Ingénierie

### **4.2.3 Diffraction des rayons X en incidence rasante**

L'analyse de diffraction des rayons X en incidence rasante a été réalisée sur les trois alliages (cuivre, laiton, bronze) implantés. L'analyse sur l'échantillon de cuivre pur implanté avec une dose d'azote de 6,4 a été présentée dans le chapitre précédent. Rappelons que cette analyse n'a pas permis de mettre en évidence la formation de nitrures métalliques.

#### ***a- Résultats obtenus sur le laiton***

L'analyse de diffraction des rayons X en incidence rasante a été effectuée sur un échantillon de laiton implanté avec une dose de 6,4. L'angle d'incidence utilisé pour cette analyse était de 1°. Les pics de diffraction ont été indexés grâce aux standards JCPDS (Figure 4.18). Les pics caractéristiques des deux phases constituant le laiton ( $\alpha$  et  $\beta$ ) sont observables, de même que les pics principaux du plomb. Cela n'a rien de surprenant, car le laiton utilisé dans cette étude en contient (voir partie 4.1.2). Aucun nitrure métallique n'est présent dans cet échantillon.

#### ***b- Résultats obtenus sur le bronze***

L'analyse de diffraction des rayons X en incidence rasante a été effectuée sur un échantillon de bronze implanté avec une dose de 2,4. L'angle d'incidence utilisé pour cette analyse était de 2°. Les pics de diffraction ont été indexés grâce aux standards JCPDS (Figure 4.19). Les pics caractéristiques du bronze  $\alpha$  (phase à structure tétragonale) et du plomb sont observables. Aucun pic caractéristique de nitrure métallique n'est visible, ce qui laisse supposer que l'implantation ionique d'azote dans le bronze n'a pas permis la formation de nouvelles phases.

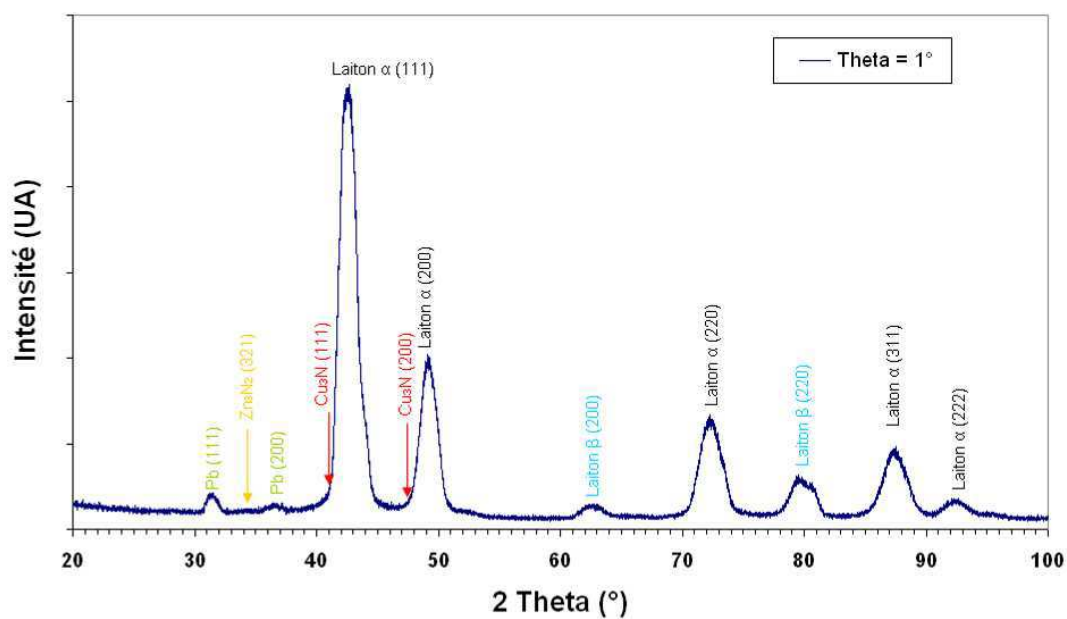


Figure 4.18 : Analyse DRX incidence rasante du laiton implanté

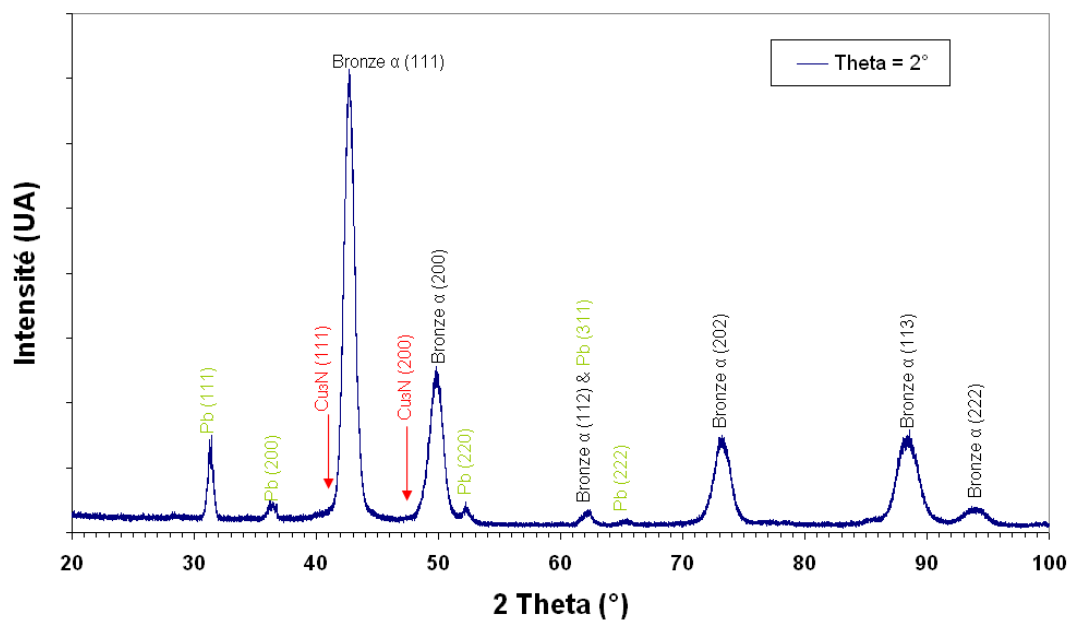


Figure 4.19 : Analyse DRX incidence rasante du bronze implanté



#### 4.2.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

##### *a- Résultats obtenus sur le laiton :*

L'analyse XPS a été effectuée sur l'échantillon de laiton implanté dose 6,4. Les intervalles d'énergie de liaison observés correspondent aux domaines des électrons de cœur N 1s, Cu 2p et Zn 2p (Figure 4.20). L'observation des énergies de liaison nous amène aux mêmes conclusions que dans le cas du cuivre : aucun nitrure métallique ne semble avoir été formé.

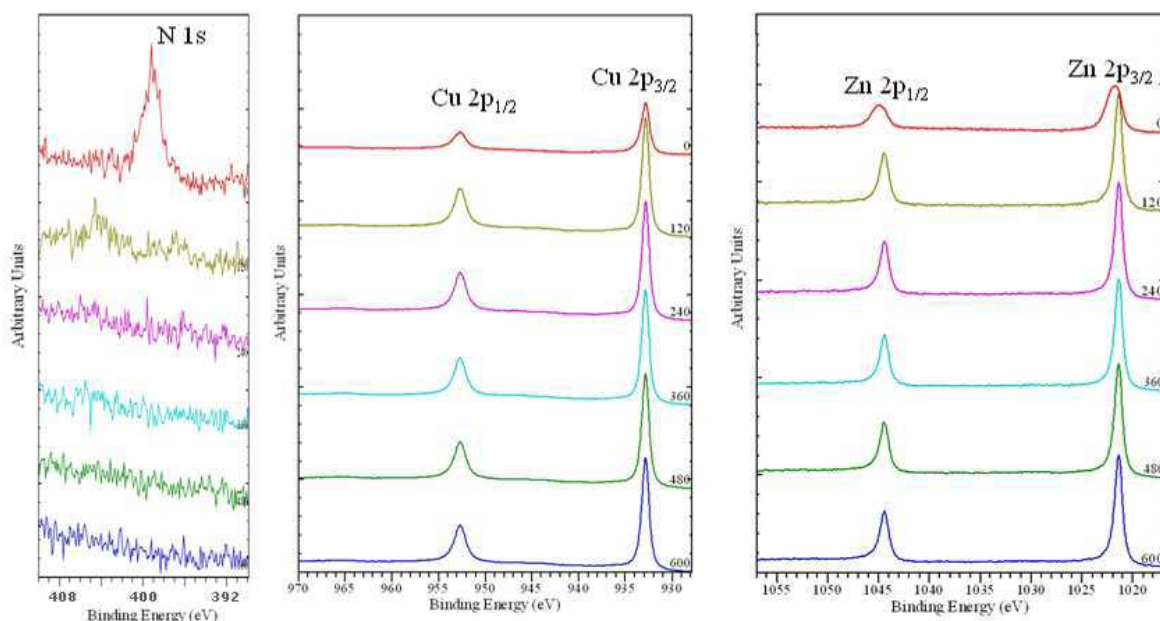


Figure 4.20 : Analyse XPS du bronze implanté à l'azote pour les énergies de liaison N 1s et Cu 2p<sub>3</sub> et Zn 2p. Pulvérisation jusqu'à 600 nm

##### *b- Résultats obtenus sur le bronze :*

L'analyse XPS a été effectuée sur un échantillon de bronze poli mécaniquement, puis implanté à l'azote. Contrairement à ce qui a été fait pour les échantillons de cuivre et de laiton, l'analyse XPS n'a pas été réalisée sur un échantillon de bronze implanté avec une dose maximale, mais sur un échantillon implanté avec une dose 2. En effet, cette dose est celle permettant d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques (comme nous le verrons dans le chapitre suivant). Il est donc intéressant de voir si les propriétés mécaniques obtenues sont dues à la formation de nouvelles phases.

Les intervalles d'énergie de liaison observés correspondent aux domaines des électrons de cœur N 1s, Cu 2p et Sn 3d (Figure 4.21). L'observation des énergies de liaison nous amène aux mêmes conclusions que dans le cas du cuivre et du laiton implantés, et confirme ce qui a été observé en DRX rasants : aucun nitrure métallique ne semble avoir été formé. On constate

comme dans le cas du cuivre (voir la Figure 3.6 du chapitre 3) un léger pic à 397 eV pour l'analyse faite à 120 nm de profondeur. Ce pic pourrait indiquer la présence de nitrures métalliques en infime quantité (nano-grains ou autres précipités).

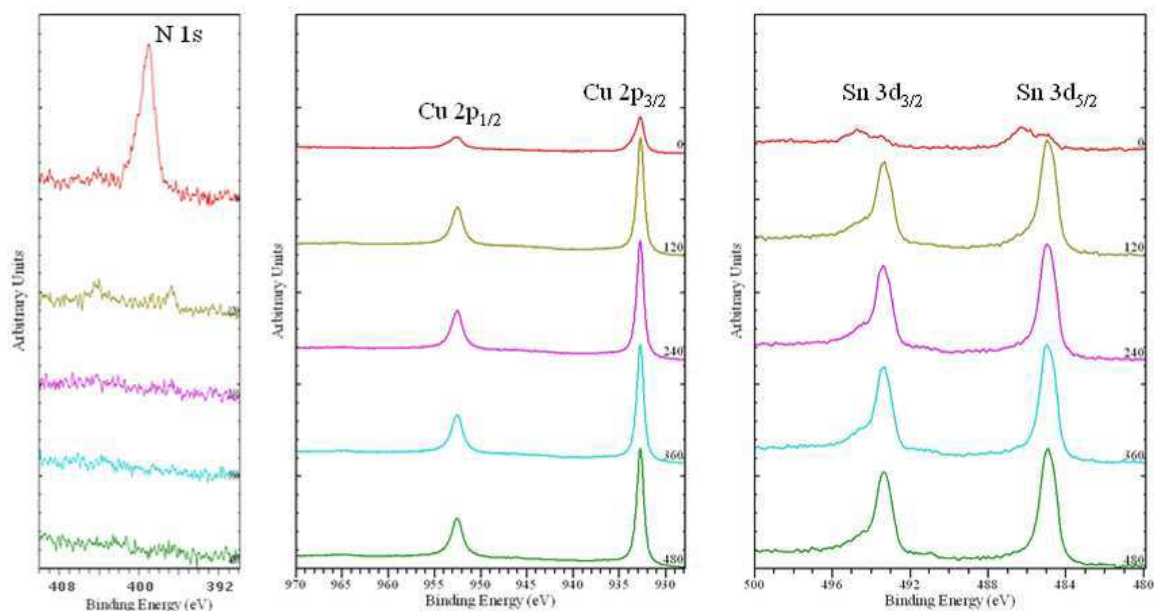


Figure 4.21 : Analyse XPS du bronze implanté à l'azote pour les énergies de liaison N 1s et Cu 2p<sub>3</sub> et Sn 3d. Pulvérisation jusqu'à 480 nm

#### 4.2.5 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

Deux échantillons de cuivre ont été polis électrolytiquement afin d'enlever tout écrouissage de surface. L'un d'eux a été implanté à l'azote, puis nous avons procédé à une observation comparative des lignes de Kikuchi obtenues pendant l'analyse EBSD de ces deux échantillons (Figure 4.22). Les lignes de Kikuchi obtenues sur l'échantillon implanté sont beaucoup moins nettes que celles obtenues sur l'échantillon de cuivre vierge. Cette observation laisse supposer que l'implantation ionique d'azote crée une modification microstructurale ayant un impact direct sur la netteté des lignes de Kikuchi observables lors d'une analyse EBSD. Deux hypothèses sont alors plausibles :

- Un écrouissage de la surface du matériau
- Une amorphisation de la surface sur une très faible profondeur



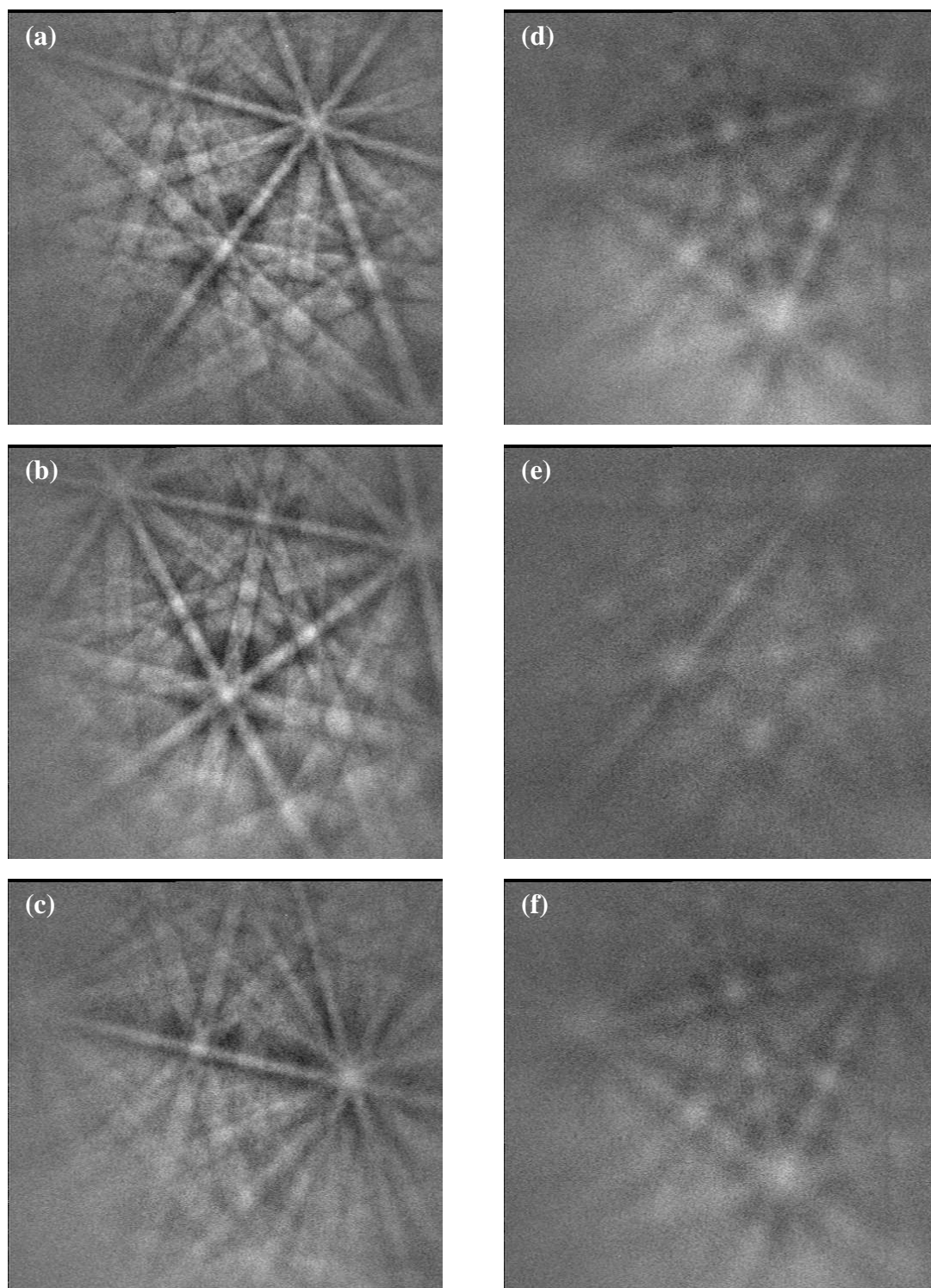


Figure 4.22 : Lignes de Kikuchi observées lors d'une analyse EBSD sur du cuivre vierge (a, b, c) et implanté à l'azote (d, e, f)

## Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus sur les trois alliages cuivreux étudiés dans ce chapitre nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- L'implantation ionique d'azote dans les alliages cuivreux étudiés (cuivre, laiton, bronze) n'a pas permis la formation de nouvelles phases de type nitrure métallique, comme l'ont prouvé les analyses XPS et DRX.. Cependant, une expansion des grains en surface a pu être observée de manière incontestable par AFM pour le cuivre. Ce phénomène rappelle celui observé lors de la nitruration d'un acier austénitique (formation d'austénite expansée).
- Les résultats obtenus lors de l'analyse SIMS démontrent que l'azote implanté est présent dans le cuivre jusqu'à une profondeur de 300 nm environ.
- L'analyse EBSD met en évidence une modification d'ordre microstructurale de la surface du cuivre après implantation.

Plusieurs hypothèses pourraient expliquer la phase expansée observée par AFM :

- L'azote implanté est inséré dans la maille de cuivre, provoquant une expansion semblable à celle observée lors de la nitruration d'un acier austénitique. Cette hypothèse est peu probable pour deux raisons : d'une part il faudrait une très forte quantité d'azote en insertion pour obtenir l'expansion observée, et d'autre part la modification de la maille cristalline du cuivre aurait entraîné un décalage des pics de diffraction obtenus en DRX.
- L'implantation d'azote amorphise la surface du cuivre sur une épaisseur correspondant au parcours moyen des ions implantés. Cette hypothèse est plausible car les atomes d'une phase amorphe occupent un volume beaucoup plus important que dans une phase cristalline [4.6, 4.7], et les conclusions tirées de l'analyse EBSD semblent confirmer cette hypothèse.
- L'azote implanté se situe préférentiellement aux joints de grains ou dans les défauts liés à l'écrouissage (dislocations...). Bien que les résultats obtenus lors de l'analyse SIMS sur un joint de grain confirment cette hypothèse, d'autres analyses sont à réaliser afin de conforter celle-ci.

## Références bibliographiques du chapitre 4

- [4.1] **J.A. Sprague, P.R. Malmberg, J.M. Lambert, P.A. Treado, G.W. Reynolds, G.P. Mueller, M. Rosen, A. Vincenz**, Effect of crystal orientation on sputtering and lattice damage in ion-irradiated copper, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 19-20 (1986) 75-79
- [4.2] **E. Menthe, K.T. Rie, J.W. Schultze, S. Simson**, Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995) 412-416
- [4.3] **K. Marchev, R. Hidalgo, M. Landis, R. Vallerio, C.V. Cooper, B.C. Giesen**, The metastable m phase layer on ion-nitrided austenitic stainless steels: Part 2: crystal structure and observation of its two-directional orientational anisotropy, *Surface and Coatings Technology* 112 (1999) 67-70
- [4.4] **M.P. Fewell, D.R.G. Mitchell, J.M. Priest, K.T. Short, G.A. Collins**, The nature of expanded austenite, *Surface and Coatings Technology* 131 (2000) 300-306
- [4.5] **J. Feugeas, B. Gomez, A. Craievich**, Ion nitriding of stainless steels. Real time surface characterization by synchrotron X-ray diffraction, *Surface and Coatings Technology* 154 (2002) 167-175
- [4.6] **A. Inoue**, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia* 48 (2000) 279-306
- [4.7] **RB. Schwarz, WL. Johnson**, Formation of an amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals, *Physical Review Letters* 51 (1983) 415-418



# Chapitre 5

## **Analyse des effets de l'implantation ionique d'azote sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du cuivre et de ses alliages**



## Introduction

Dans ce cinquième chapitre, nous allons étudier les propriétés mécaniques et physico-chimiques du cuivre, du laiton, et du bronze implantés à différentes doses. Ainsi, nous vérifierons s'il existe ou non une dose optimale d'implantation pour chacun de ces matériaux. Nous avons réalisé cette étude en utilisant des moyens particulièrement adaptées à la caractérisation des propriétés surfaciques des matériaux. Ainsi, les propriétés mécaniques de surface ont été étudiées par nano-indentation, les propriétés tribologiques ont été étudiées grâce à un tribomètre et une analyse profilométrique des traces d'usure, et la résistance à la corrosion a été évaluée grâce à deux méthodes : la voltampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus avec chacun de ces moyens de caractérisation sont présentés dans ce chapitre. Enfin, l'effet de l'implantation d'azote sur les propriétés de diffusion du cuivre est présenté au travers d'un exemple d'application industrielle.

## 5.1 Analyse des effets de l'implantation ionique sur les propriétés mécaniques

### 5.1.1 Résultats obtenus en nano-indentation

Avant d'étudier l'influence de la dose d'azote implantée sur la dureté des échantillons, l'incertitude de la mesure a été évaluée grâce à la méthode suivante :

Deux échantillons de cuivre pur ont été polis électrolytiquement le même jour, puis implantés en même temps (durant la même "fournée"). Ils ont été implantés à la même dose de 1,4 et mesurés sur le nano-indenteur à quelques heures d'intervalle. Les profils de dureté obtenus sont présentés Figure 5.1.

Sur les 100 premiers nanomètres, on constate que l'écart de dureté moyenne entre les deux échantillons atteint jusqu'à 0,4 GPa. Au-delà de 100 nm de profondeur, cet écart de dureté se réduit progressivement jusqu'à ce que les deux duretés moyennes soient comparables. Soulignons que l'écart-type de l'échantillon #1 est assez élevé sur les 200 premiers nanomètres de profondeur ( $\pm 0,3$  GPa environ, soit  $\pm 15\%$  de la dureté mesurée).

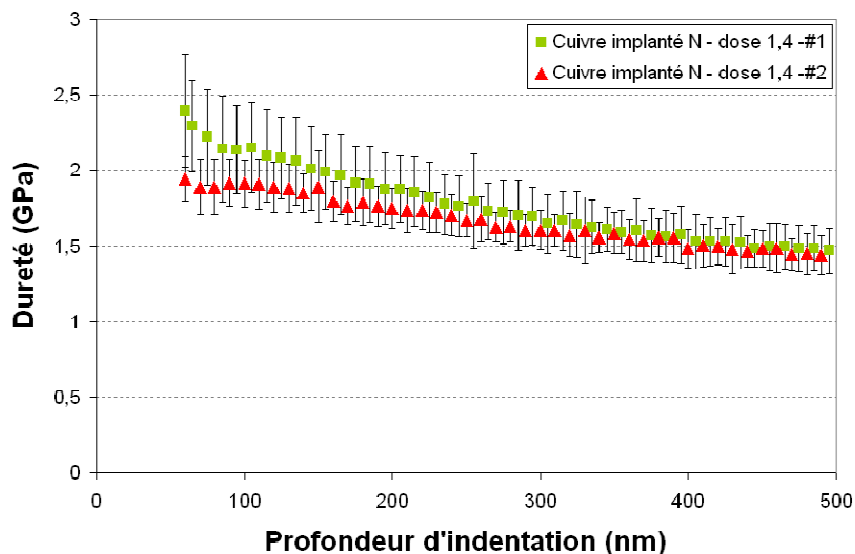


Figure 5.1 : Evaluation de l'incertitude des mesures de nano-indentation par comparaison des profils de dureté obtenus pour deux échantillons identiques

Compte tenu de cette étude préliminaire, nous pouvons faire l'hypothèse suivante :

Si l'augmentation de dureté moyenne mesurée après implantation d'azote dépasse 20% de la dureté initiale, alors nous pourrions affirmer qu'il y a réellement une augmentation de la dureté. En dessous de 20%, rien ne pourra être affirmé, car nous nous situerons encore dans la zone d'incertitude de la mesure.



### ***a- Résultats de nano-indentation obtenus sur le cuivre***

Les analyses de nano-dureté ont été effectuées sur des échantillons de cuivre polis mécaniquement implantés à différentes doses : 0 - 1,4 - 1,7 - 2 - 2,7 - 4 - 4,4 - 5,2 - 6,4. (la dose 0 correspond au cuivre vierge). Les résultats de nanodureté pour le cuivre vierge et le cuivre implanté avec une dose 6,4 ont déjà été présentés dans le Chapitre 3.

Afin de pouvoir évaluer l'effet de la dose d'azote implantée, nous avons décidé de comparer les duretés mesurées à 100 nm de profondeur pour chacun des échantillons. Cette profondeur de 100 nm a été choisie empiriquement : étant donné la méthode de mesure, il est impossible d'obtenir des valeurs de dureté pour des profondeurs inférieures à 50-70 nm. Et au-delà de 100 nm, la zone subissant les contraintes de l'indenteur est déjà largement supérieure à la zone ayant été implantée. De plus, cette méthode d'analyse à 100 nm de profondeur a déjà été utilisée avec succès sur d'autres matériaux implantés avec le même procédé. Si l'implantation d'azote modifie la dureté superficielle du cuivre, cette méthode permettra assurément de s'en apercevoir. Les résultats obtenus à 100 nm de profondeur pour les 9 échantillons testés sont présentés Figure 5.2.

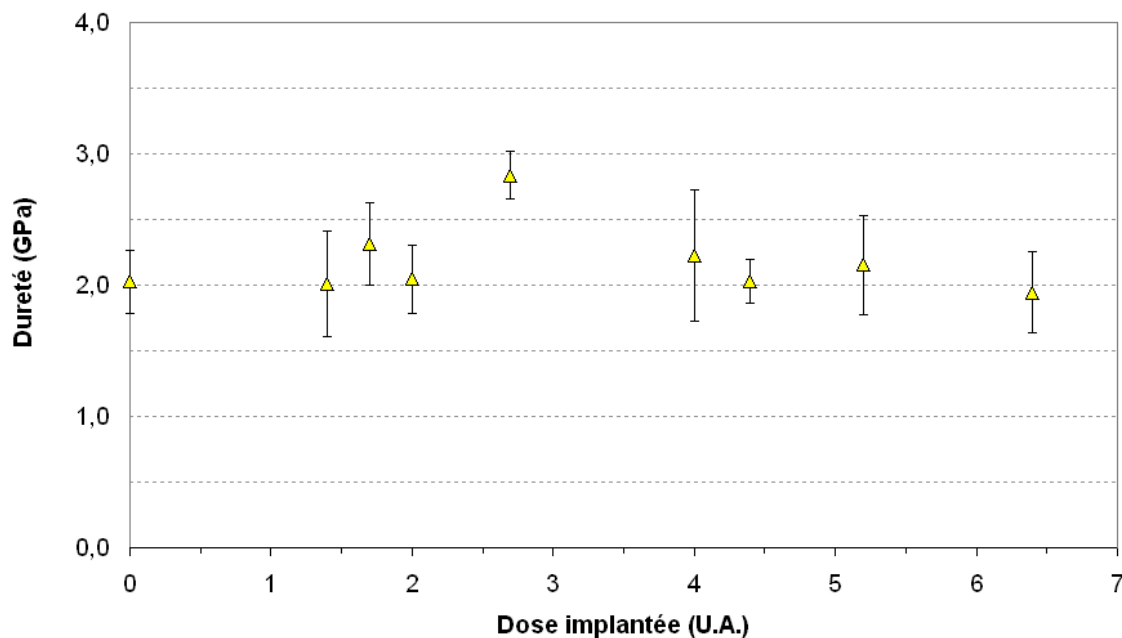


Figure 5.2 : Evolution de la dureté mesurée à 100 nm de profondeur en fonction de la dose d'azote implantée

Compte-tenu de l'étude préliminaire réalisée, seul 1 échantillon présente une amélioration de dureté significative (gain supérieur à 20 % de la dureté initiale), il s'agit de l'échantillon implanté avec une dose de 2,7. Ce résultat pourrait indiquer qu'il existe une dose très précise pour laquelle un gain de dureté peut être obtenu, et le moindre écart de dose ne permettrait plus d'atteindre ce gain. Dans les conditions d'implantation utilisées, cette dose optimale serait autour de  $3.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. En comparant les profils de duretés de l'échantillon vierge et de l'échantillon implanté dose 2,7 (Figure 5.3), on constate que le gain en dureté n'est mesurable que sur une faible profondeur (150 nm). Les effets de l'implantation ionique d'azote dans le cuivre pur ne sont donc visibles qu'en extrême surface.

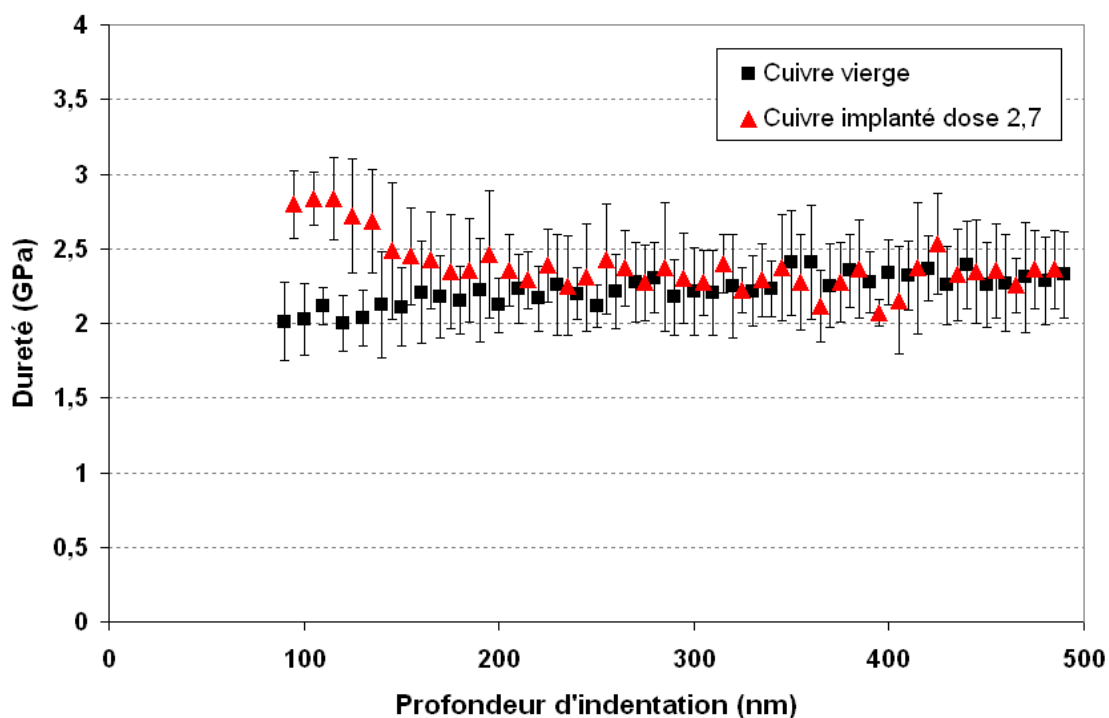


Figure 5.3 : Comparaison des profils de dureté du cuivre vierge et du cuivre implanté dose 2,7

***b- Résultats de nano-indentation obtenus sur le laiton***

Les analyses de nano-dureté ont été effectuées sur des échantillons de laiton polis mécaniquement puis implantés à différentes doses : 0 - 1,4 - 2 - 2,7 - 4 - 5,2 - 6,4. Comme dans le cas du cuivre, nous avons comparé les duretés relevées à 100 nm de profondeur pour les échantillons implantés à différentes doses (Figure 5.4). Nous constatons que l'implantation d'azote n'a pas modifié la dureté superficielle du laiton, et ce, quelle que soit la dose implantée. L'échantillon implanté dose 1,4 semble présenter une dureté moyenne légèrement supérieure à celle des autres échantillons. Cependant, en comparant les profils de dureté obtenus pour cet échantillon et le laiton vierge (Figure 5.5), nous pouvons constater que l'incertitude de la mesure est relativement importante, et qu'il est alors impossible d'affirmer que l'implantation d'azote dose 1,4 a induit une augmentation de dureté dans le laiton.

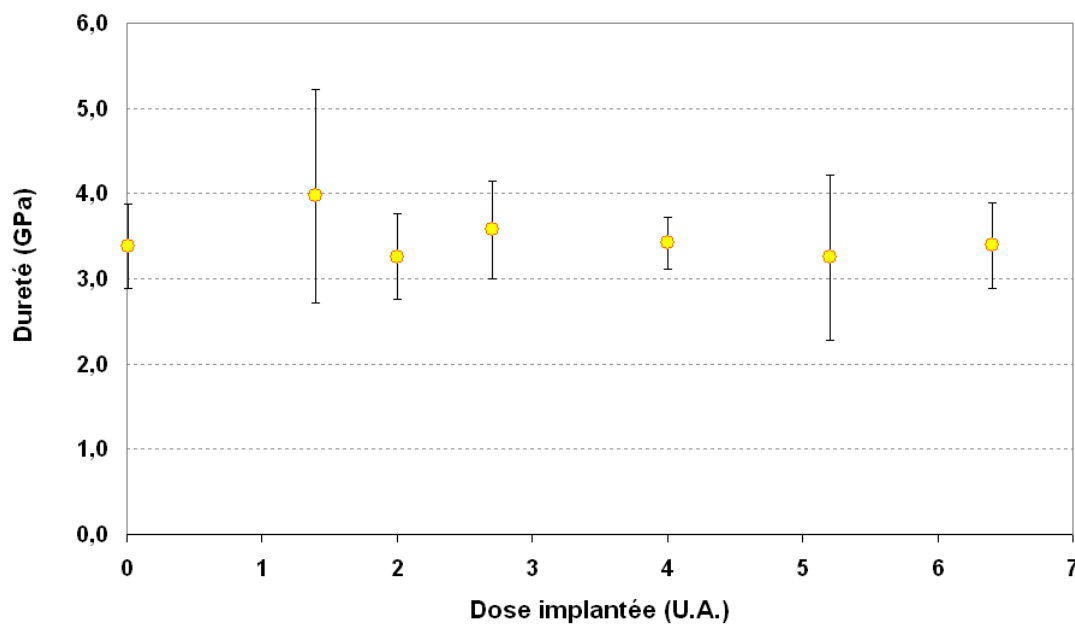


Figure 5.4 : Evolution de la dureté mesurée à 100 nm de profondeur en fonction de la dose d'azote implantée dans le laiton

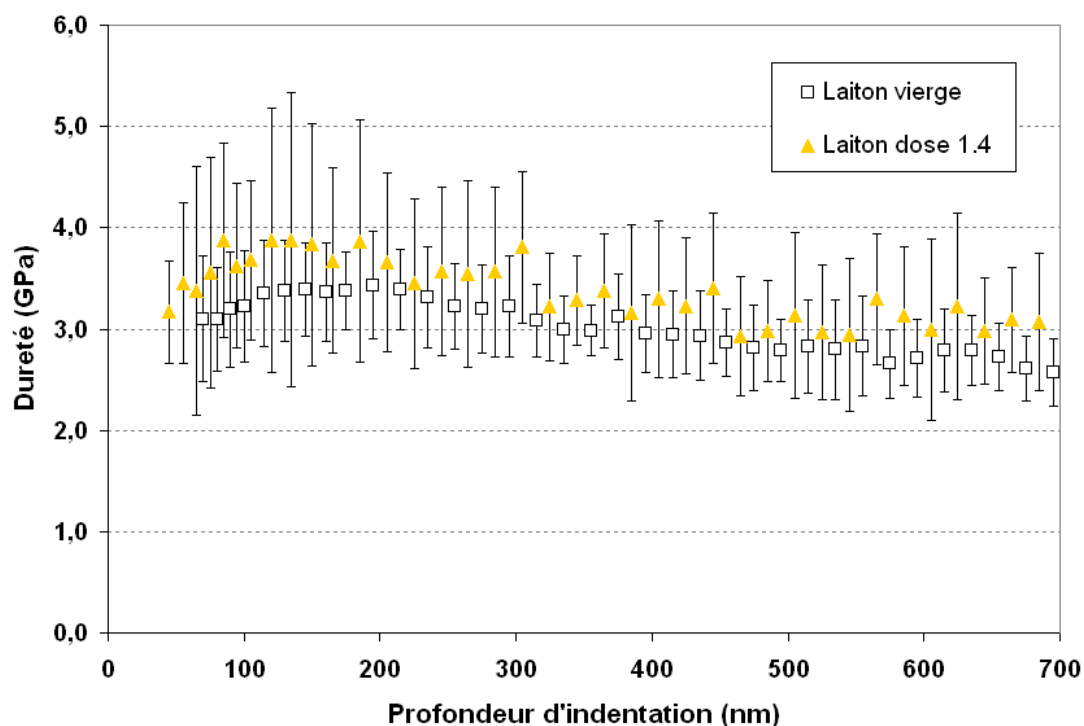


Figure 5.5 : Comparaison des profils de dureté du laiton vierge et du laiton implanté dose 1,4

### *c- Résultats de nano-indentation obtenus sur le bronze*

Les analyses de nano-dureté ont été effectuées sur des échantillons de bronze polis mécaniquement puis implantés à différentes doses : 0 - 0,7 - 1,4 - 1,7 - 2 - 2,3 - 2,7 - 3,5. De même que pour le cuivre et le laiton, nous avons comparé les duretés relevées à 100 nm de profondeur pour les différents échantillons de bronze implantés à l'azote (Figure 5.6). Les résultats démontrent clairement qu'il existe une dose optimale (dose 2) pour laquelle le gain en dureté est maximal. En comparant le profil de dureté mesuré sur cet échantillon à celui mesuré sur du bronze vierge (Figure 5.7), nous observons que la dureté superficielle est très élevée (supérieure à 16 GPa), et qu'elle demeure supérieure à celle de l'échantillon vierge sur plus de 300 nm.

Il est également intéressant de souligner que les échantillons ayant été traités avec des doses proches de cette dose optimale (1,7 et 2,3) présentent un gain en dureté élevé, mais restant inférieur à 6 GPa (Figure 5.6). Cette observation nous permet d'affirmer que dans le cas du bronze, la moindre variation dans la quantité d'azote implantée ( $\pm 3.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) ne permet plus d'obtenir les propriétés recherchées. Si cette sensibilité à la dose implantée s'applique

également au cuivre et au laiton, il est alors tout à fait probable que nous n'ayons pas pu observer d'amélioration significative de la dureté à cause d'un échantillonnage pas assez fin.

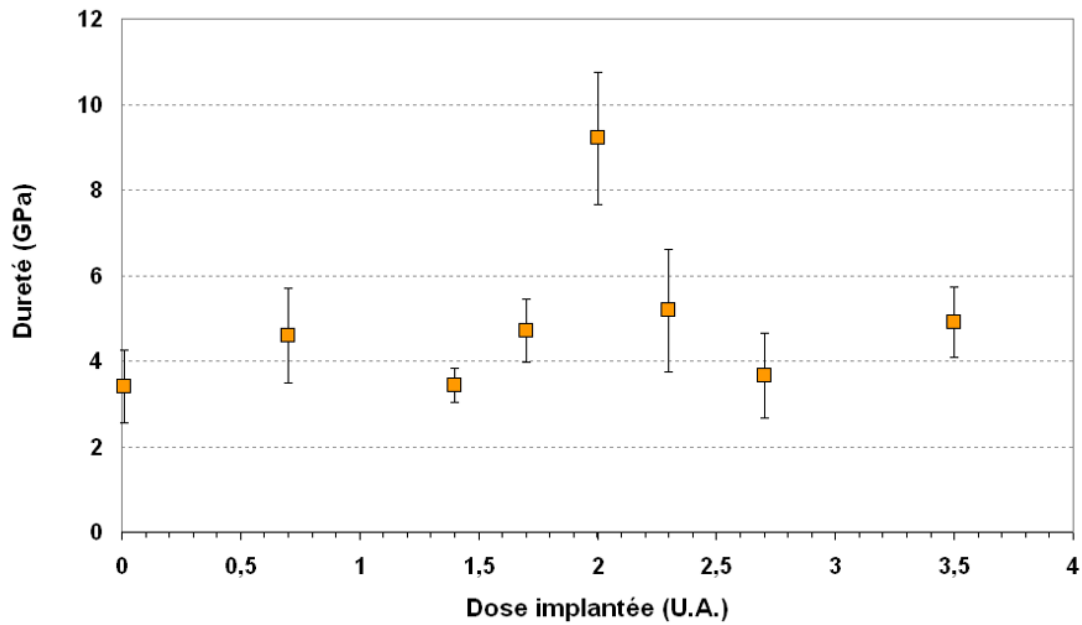


Figure 5.6 : Evolution de la dureté mesurée à 100 nm de profondeur en fonction de la dose d'azote implantée dans le bronze

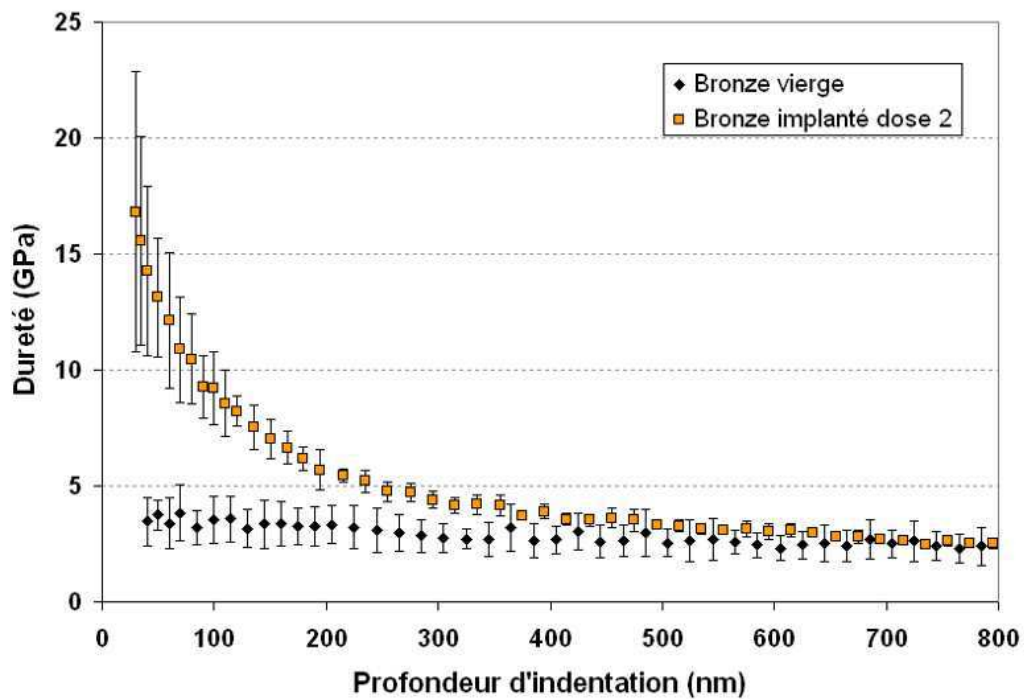


Figure 5.7 : Comparaison des profils de dureté du bronze vierge et du bronze implanté dose 2

### 5.1.2 Résultats tribologiques

Les propriétés tribologiques des échantillons de cuivre, de laiton, et de bronze ont été étudiées grâce à un tribomètre de type “Ball-on-disk”, comme présenté dans le Chapitre 2. L'étude des graphes représentant le coefficient de frottement en fonction du nombre de tours effectués permet de déterminer le coefficient de frottement moyen ainsi que le nombre de tours effectués avant apparition de l'usure abrasive (comme présenté sur la Figure 2.20 du Chapitre 2). L'ensemble des résultats obtenus au cours des analyses tribologiques sur le cuivre et le laiton (mesure du coefficient de frottement en fonction du nombre de tours effectués) est présenté dans l'Annexe 2. Les résultats détaillés obtenus sur le bronze sont présentés directement au point c- de ce chapitre.

#### *a- Résultats tribologiques obtenus sur le cuivre*

Les analyses du coefficient de frottement ont été effectuées sur des échantillons de cuivre implantés à différentes doses. Chacun des échantillons a été analysé avec trois charges appliquées différentes (0,25 ; 0,5 et 1 N). Pour chacun de ces tests, le nombre de tours effectués avant apparition de l'usure abrasive a été répertorié (Figure 5.8) ainsi que le coefficient de frottement moyen sur la durée du test, soit 1000 tours (Figure 5.9).

D'une manière générale, nous pouvons affirmer que l'implantation d'azote dans le cuivre permet d'améliorer les propriétés tribologiques (réduction du coefficient de frottement et retard de l'usure abrasive). Cependant, il est intéressant de voir que selon la dose implantée, les améliorations peuvent être très importantes ou très faibles. Ainsi, l'échantillon implanté avec une dose 2 est celui présentant l'amélioration la plus faible. Cet effet se confirme quelle que soit la charge appliquée pendant le test.

Deux doses d'implantation semblent induire les meilleures propriétés tribologiques : il s'agit des doses 2,7 et 4. Pour les échantillons implantés à ces doses, on constate que l'apparition de l'usure abrasive est retardée significativement, même durant le test à 1 N. De plus, le coefficient de frottement moyen durant le test à 1 N sur l'échantillon implanté dose 2,7 est inférieur à 0,5. La courbe obtenue suite au test “Ball-on-disk” sur cet échantillon est comparée à celle obtenue sur l'échantillon vierge Figure 5.10. Durant les 300 premiers tours, le coefficient de frottement mesuré sur l'échantillon de cuivre implanté dose 2,7 est très stable et reste très faible. Après 350 tours, le coefficient de frottement augmente rapidement. Cela signifie que la bille a atteint la zone non-implantée de l'échantillon et qu'une usure abrasive a lieu, ce qui détruit encore plus rapidement la couche renforcée par implantation d'azote. Au-delà d'un certain nombre de tours, toute la couche implantée a été usée, et l'échantillon implanté retrouve un comportement similaire à du cuivre vierge. Soulignons qu'à l'issue des

1000 tours du test à 0,25 N sur le cuivre implanté dose 1,7, l'apparition de l'usure abrasive n'a pu être déterminée, ce qui explique la forme de la courbe pour cette dose-ci.

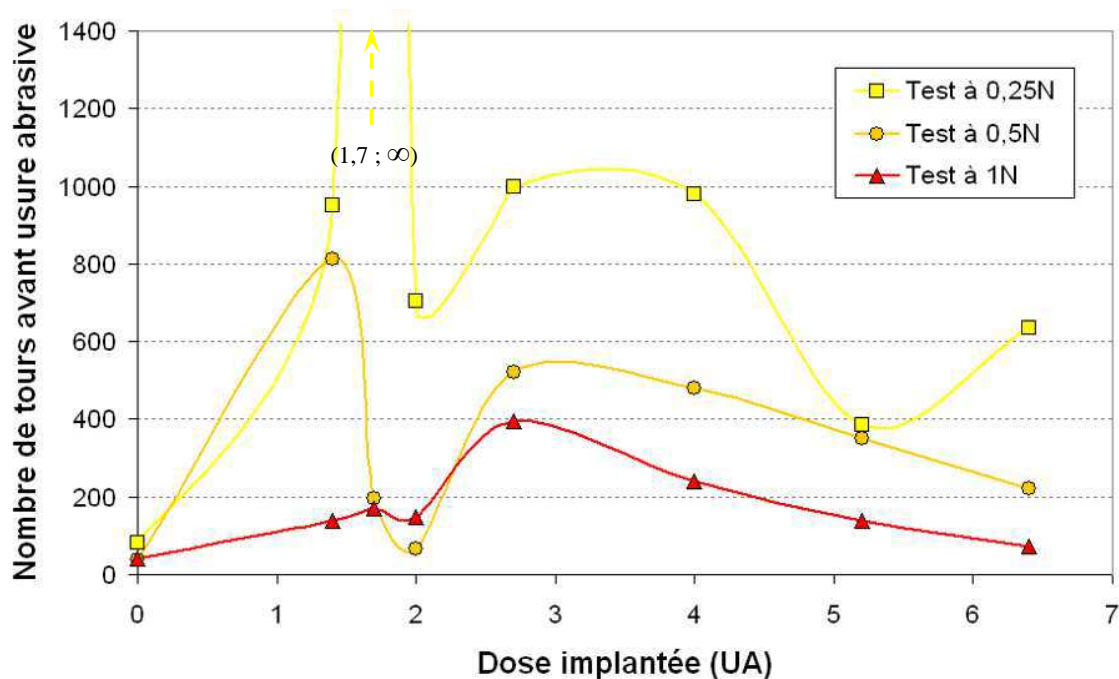


Figure 5.8 : Nombre de tours avant usure abrasive en fonction de la dose d'azote implantée dans le cuivre et de la charge appliquée pendant le test tribologique

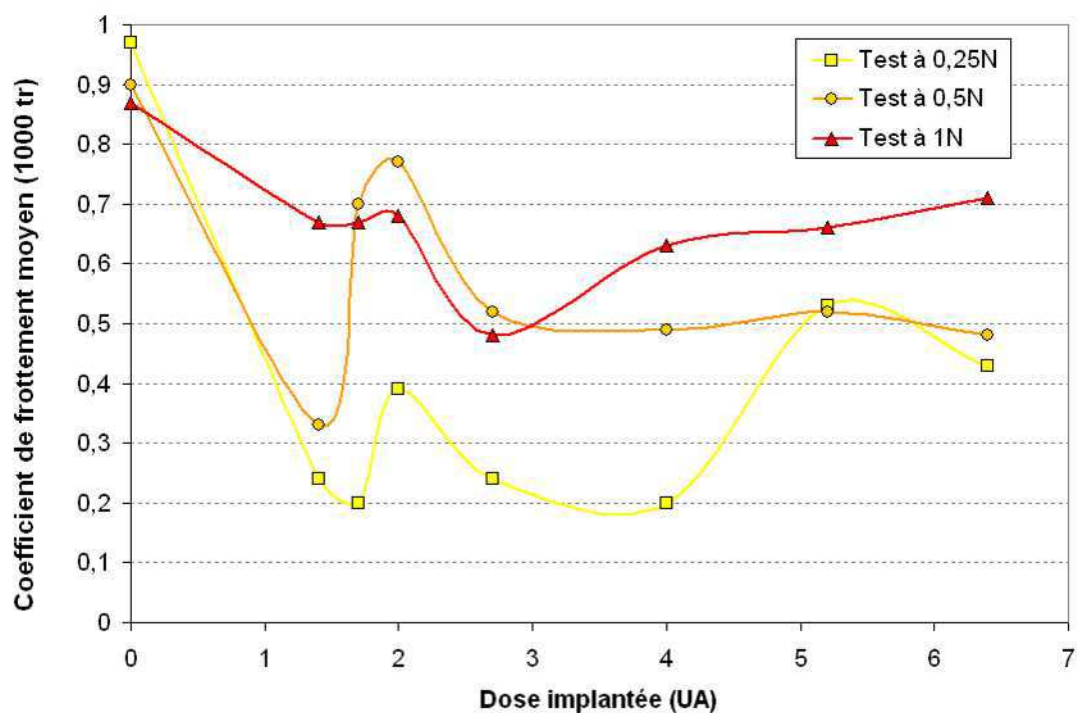


Figure 5.9 : Coefficient de frottement moyen sur 1000 tours en fonction de la charge appliquée pendant le test tribologique et en fonction de la dose d'azote implantée

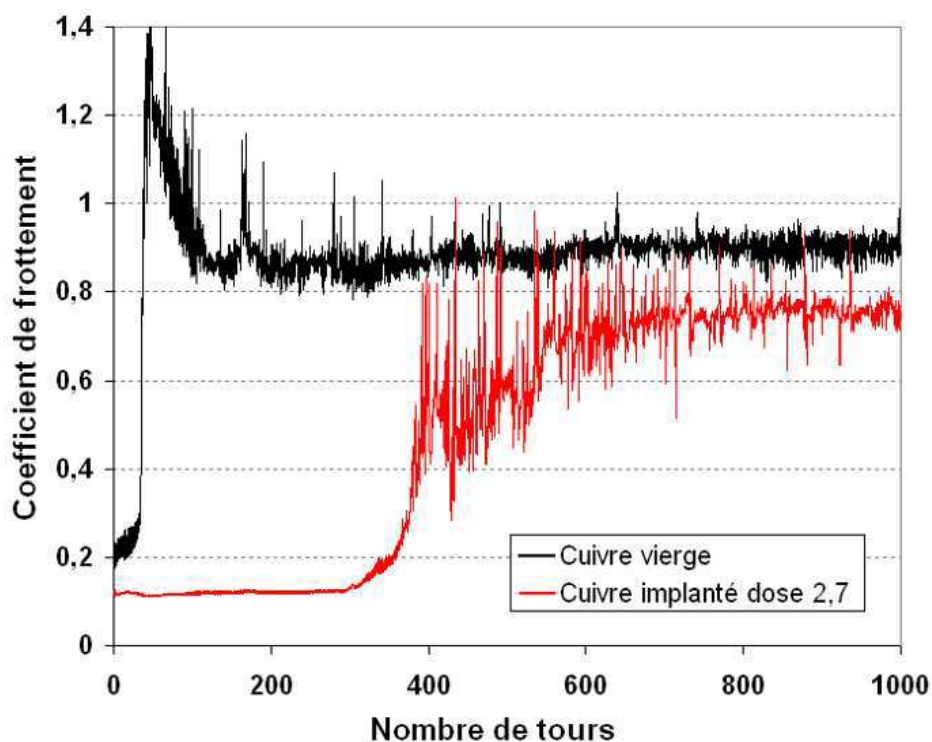


Figure 5.10 : Coefficient de frottement en fonction du nombre de tours pour le cuivre vierge et le cuivre implanté dose 2,7. Charge appliquée : 1N.

A l'issu de chaque test tribologique, la profondeur de la trace d'usure a été mesurée par profilométrie pour pouvoir calculer le taux d'usure (méthode de calcul du taux d'usure décrite Chapitre 2.4.2). L'ensemble des taux d'usure calculés pour les échantillons de cuivre est présenté tableau 4.1. Pour certains échantillons, la trace d'usure avait une forme trop irrégulière (à cause d'un phénomène d'usure adhésive) pour pouvoir être mesurée convenablement. Pour plus de lisibilité, l'ensemble de ces résultats est présenté sous forme d'histogramme Figure 5.11. On constate que tous échantillons implantés présentent une réduction importante du taux d'usure lorsqu'ils sont testés avec une charge de 0,25 N. Cet effet devient moins important lorsque la charge appliquée pendant le test augmente. On constate à nouveau que l'échantillon implanté dose 2 est celui qui présente l'amélioration la plus faible, quelle que soit la charge appliquée.

Charge	Dose (UA)							
	Vierge	1,4	1,7	2	2,7	4	5,2	6,4
<b>0,25N</b>	1,43E-03	Erreur mesure	3,03E-05	3,61E-04	7,28E-06	4,66E-05	1,76E-06	Erreur mesure
<b>0,5N</b>	8,06E-04	3,98E-04	3,48E-04	5,77E-04	4,82E-04	Erreur mesure	2,74E-05	4,23E-06
<b>1N</b>	1,82E-03	6,47E-04	1,34E-04	1,26E-03	4,21E-04	Erreur mesure	2,34E-04	4,13E-04

Tableau 5.1 : Taux d'usure (en  $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) après les tests tribologiques "Ball-on-disk" sur le cuivre



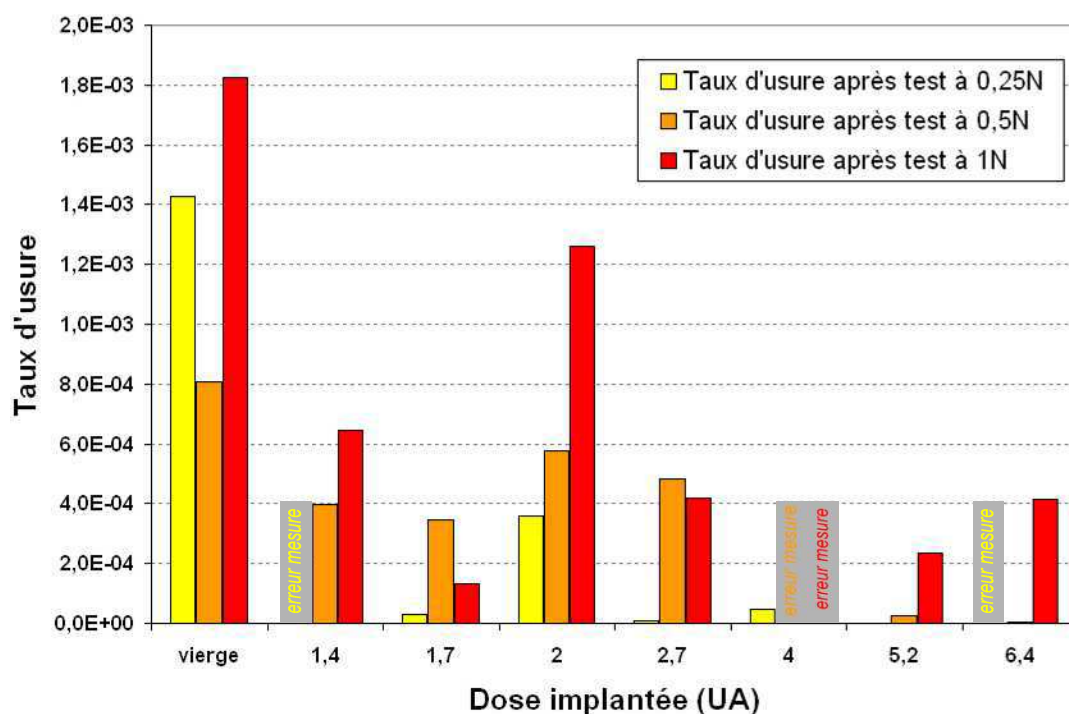


Figure 5.11 : Taux d'usure (en  $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) en fonction de la dose d'azote implantée dans le cuivre et de la charge appliquée pendant le test tribologique

L'échantillon implanté dose 5,2 est celui qui présente la réduction du taux d'usure la plus importante pour les tests à 0,25 et 0,5 N, et la seconde plus importante pour le test à 1 N. Nous pouvons donc affirmer que cette dose d'implantation d'azote est celle qui induit la plus importante réduction du taux d'usure. Nous constatons que le taux d'usure et le coefficient de frottement évoluent différemment selon la dose implantée. En effet, si l'on souhaite obtenir le coefficient de frottement le plus bas, il faut implanter le cuivre avec une dose 2,7 et si l'on souhaite un taux d'usure réduit, la dose 5,2 est alors préconisée.

La Figure 5.12 présente les résultats de l'analyse profilométrique de la trace d'usure à 1 N pour l'échantillon de cuivre vierge et l'échantillon de cuivre implanté dose 5,2. On constate que le volume usé sur l'échantillon implanté est beaucoup plus faible que celui sur l'échantillon vierge, impliquant un taux d'usure presque dix fois inférieur.

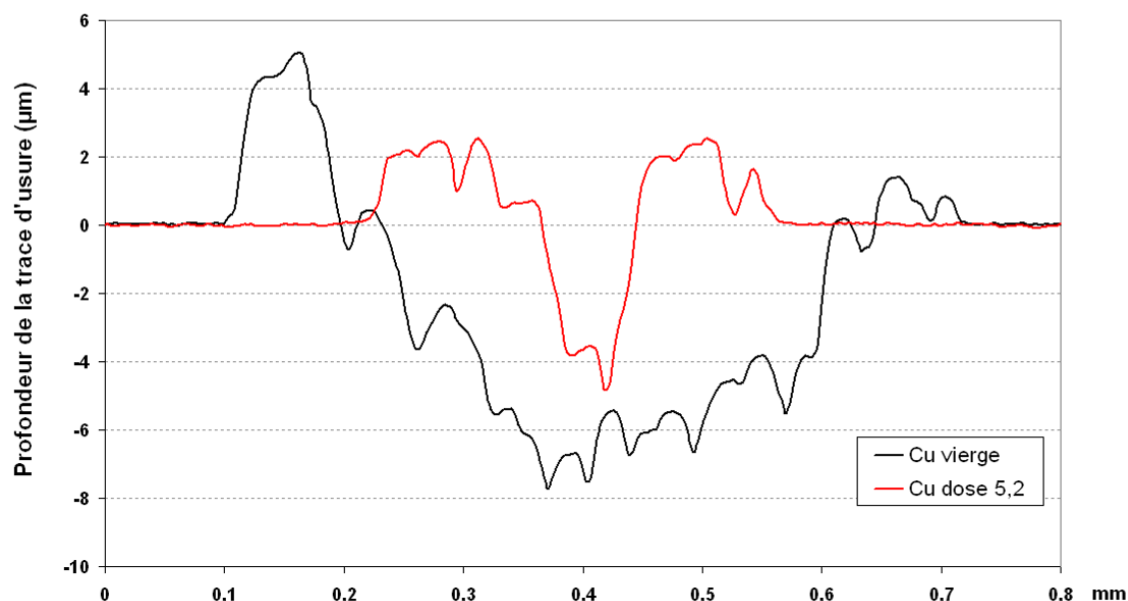


Figure 5.12 : Analyses profilométriques des traces d'usure après les tests tribologiques à 1 N sur le cuivre vierge et le cuivre implanté dose 5,2.

#### ***b- Résultats tribologiques obtenus sur le laiton***

Les résultats tribologiques obtenus sur les échantillons de laiton implantés à l'azote sont étudiés de la même manière que les résultats obtenus sur le cuivre: le nombre de tour avant apparition de l'usure abrasive est répertorié pour chaque échantillon testé (Figure 5.13), ainsi que le coefficient de frottement moyen sur 1000 tours (Figure 5.14).

A 0,25 N, les échantillons traités dose 2,7 et dose 5,2 sont ceux présentant la meilleure amélioration des propriétés tribologiques. Cependant, à 0,5 et 1 N, ces deux échantillons sont ceux présentant la plus faible amélioration, car à ces deux charges, les doses 2 et 4 semblent être celles qui améliorent de manière optimale les propriétés tribologiques. Les courbes du coefficient de frottement en fonction du nombre de tours sont présentées Figures 5.15, 5.16 et 5.17 pour les tests respectivement à 0,25 N, 0,5 et 1 N. Pour chacun de ces trois échantillons de laiton, on observe l'amélioration due à l'implantation ionique d'azote.

On constate le même type de comportement que pour le cuivre implanté: le coefficient de frottement est très faible et très régulier dans un premier temps, puis augmente très rapidement (rupture de la couche implantée) pour atteindre le niveau du coefficient de frottement du laiton vierge. Soulignons que pour le test effectué avec une charge de 1 N, le laiton implanté résiste beaucoup moins longtemps que le cuivre implanté. En effet, dans le cas du cuivre, l'usure abrasive est apparue après 350 tours (Figure 5.10), alors que pour le laiton, celle-ci apparaît dès le 60<sup>e</sup> tour.

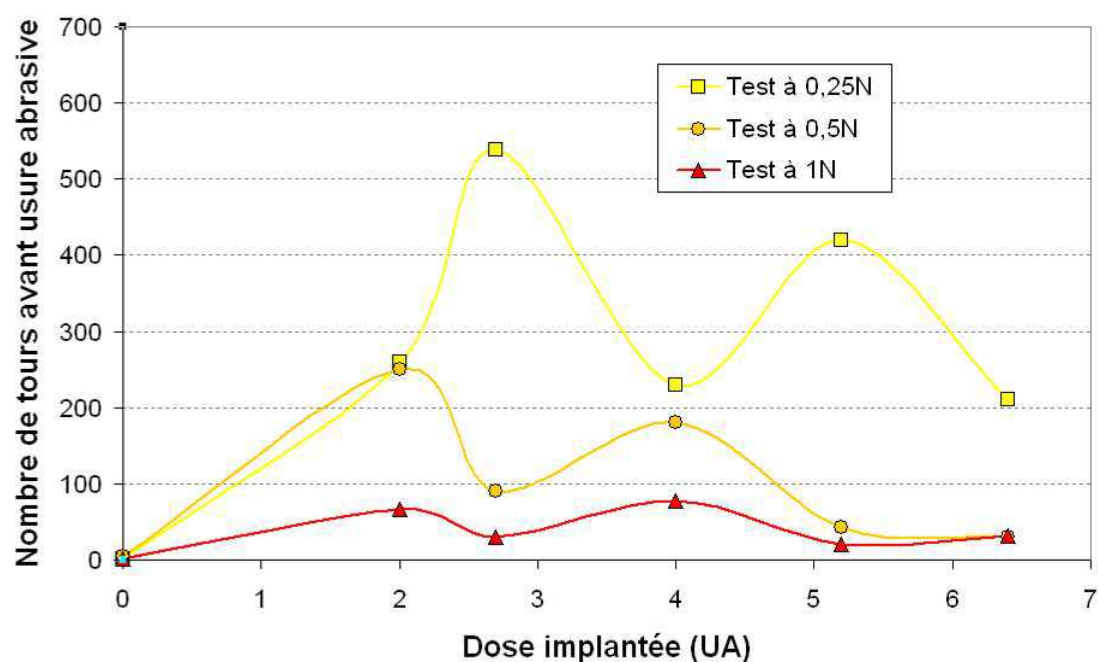


Figure 5.13 : Nombre de tours avant usure abrasive en fonction de la dose d'azote implantée dans le laiton et de la charge appliquée pendant le test tribologique

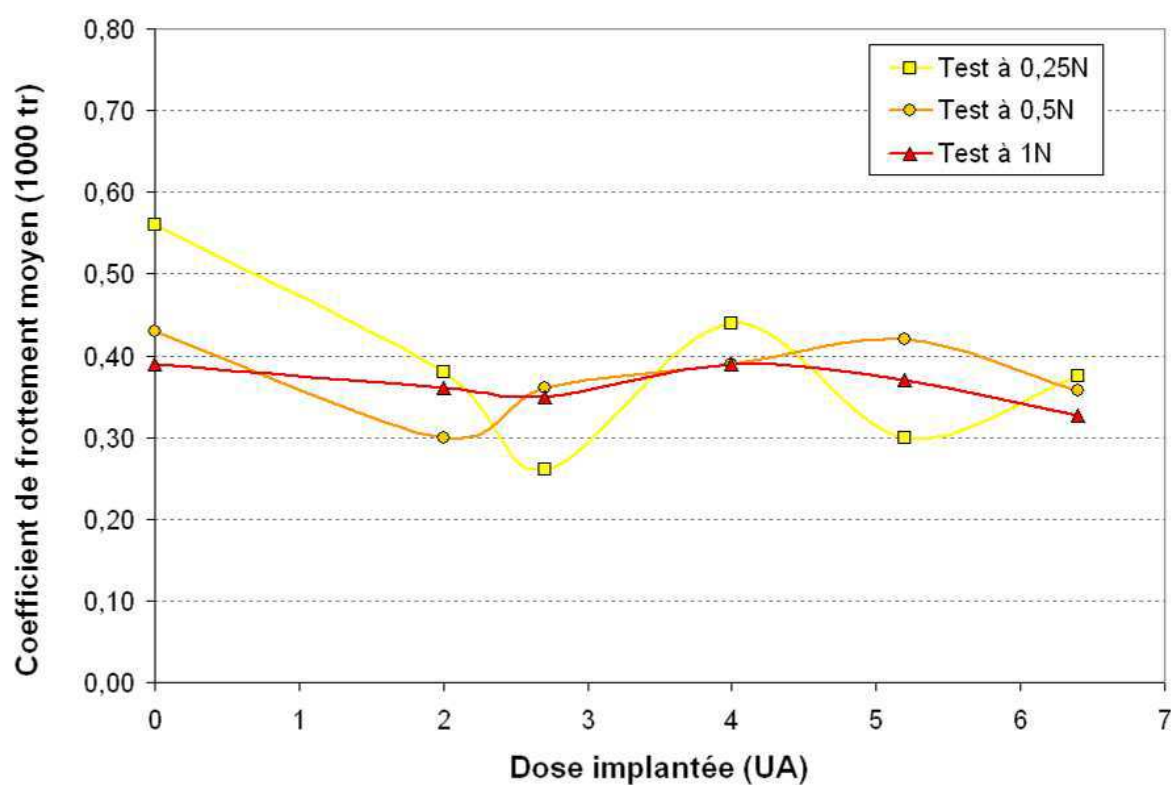


Figure 5.14 : Coefficient de frottement moyen sur 1000 tours en fonction de la charge appliquée pendant le test tribologique et en fonction de la dose d'azote implantée

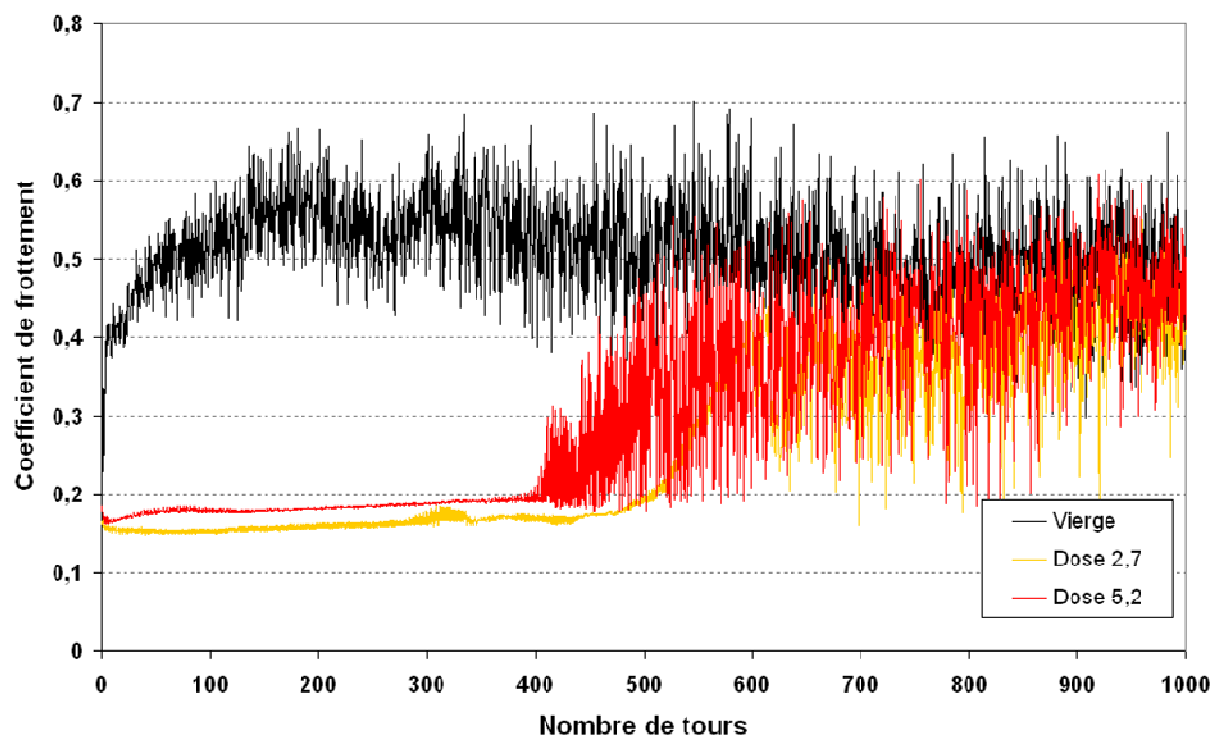


Figure 5.15 : Coefficient de frottement en fonction du nombre de tours pour le laiton vierge et le laiton implanté doses 2,7 et 5,2. Charge appliquée : 0,25 N.

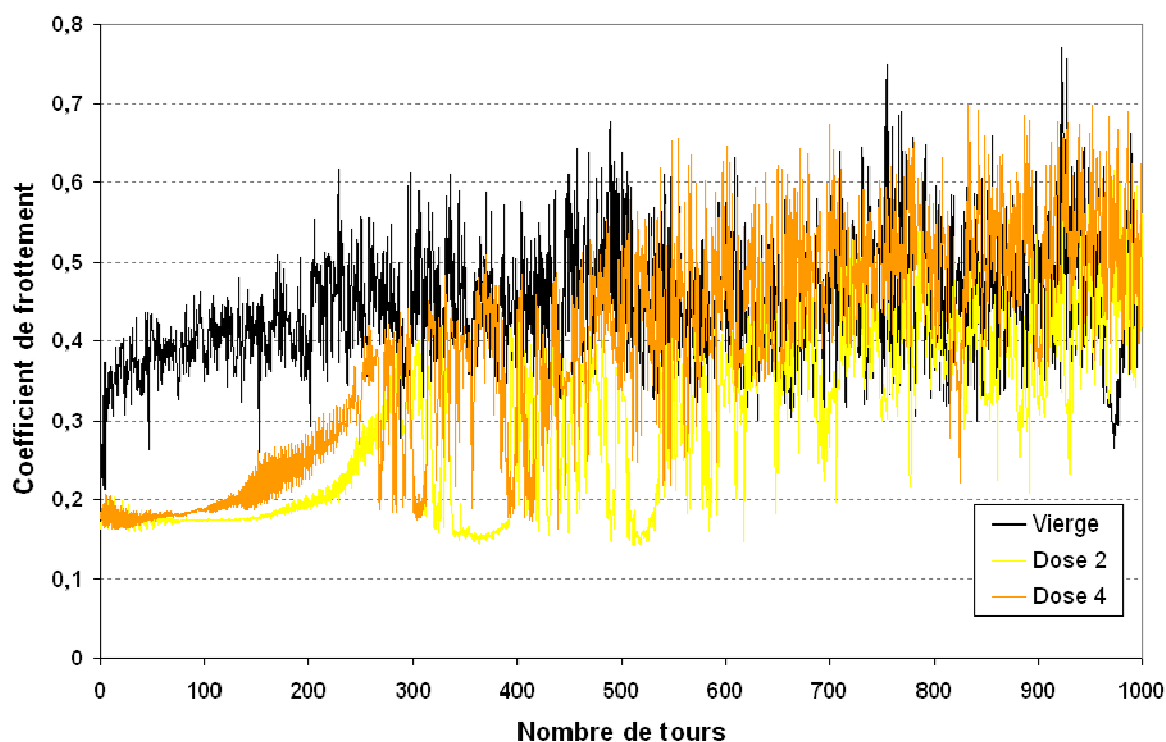


Figure 5.16 : Coefficient de frottement en fonction du nombre de tours pour le laiton vierge et le laiton implanté doses 2 et 4. Charge appliquée : 0,5 N.

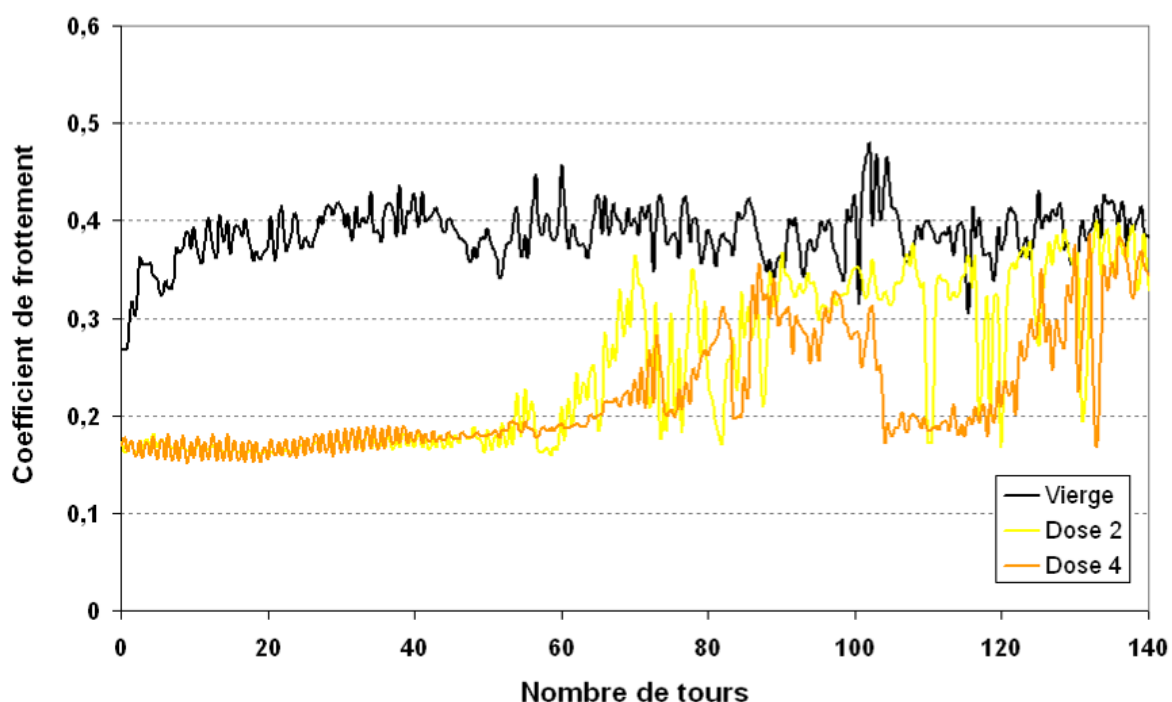


Figure 5.17 : Coefficient de frottement en fonction du nombre de tours pour le laiton vierge et le laiton implanté doses 2 et 4. Charge appliquée : 1 N.

Le Tableau 5.2 présente les résultats des taux d'usure calculés d'après les mesures profilométriques des traces d'usure. La Figure 5.18 présente également ces résultats sous forme d'histogramme. On constate que les taux d'usure calculés à partir des traces d'usure à 0,25 N présentent un minimum pour l'échantillon implanté dose 4. Il est intéressant de voir que ce taux d'usure diminue régulièrement lorsque les doses augmentent de 0 à 4, puis augmente à nouveau régulièrement pour les doses supérieures à 4. Comme dans le cas de l'implantation d'azote dans le cuivre, l'absence de corrélation entre résistance à l'usure et coefficient de frottement peut être faite. En effet, l'échantillon traité dose 4 présente le taux d'usure le plus faible pour le test à 0,25 N, et pourtant, son coefficient de frottement est le plus élevé (Figure 5.14). En revanche, les mesures des taux d'usure après les tests à 0,5 et 1 N confirment les conclusions tirées de l'analyse des coefficients de frottement: les échantillons traités dose 4 et dose 2 sont ceux présentant l'usure la plus faible.

	Dose (UA)						
Charge	vierge	vierge 2	2	2,7	4	5,2	6,4
0,25N	1,86E-03	1,54E-03	7,87E-04	5,34E-04	1,19E-04	4,03E-04	1,13E-03
0,5N	1,55E-03	1,22E-03	6,74E-04	1,13E-03	8,77E-04	1,40E-03	1,20E-03
1N	1,34E-03	1,31E-03	1,14E-03	1,24E-03	9,45E-04	1,05E-03	1,21E-03

Tableau 5.2: Taux d'usure (en  $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) après les tests tribologiques "Ball-on-disk" sur le laiton

D'après ces observations, la dose 4 semble donc être la dose optimale pour réduire le taux d'usure du laiton, quelle que soit la charge appliquée durant le test. Les taux d'usure obtenus sur l'échantillon traité dose 4 sont comparés à ceux obtenus sur le laiton vierge Figure 5.19, et les résultats des analyses profilométriques sont présentés Figures 5.20, 5.21 et 5.22.

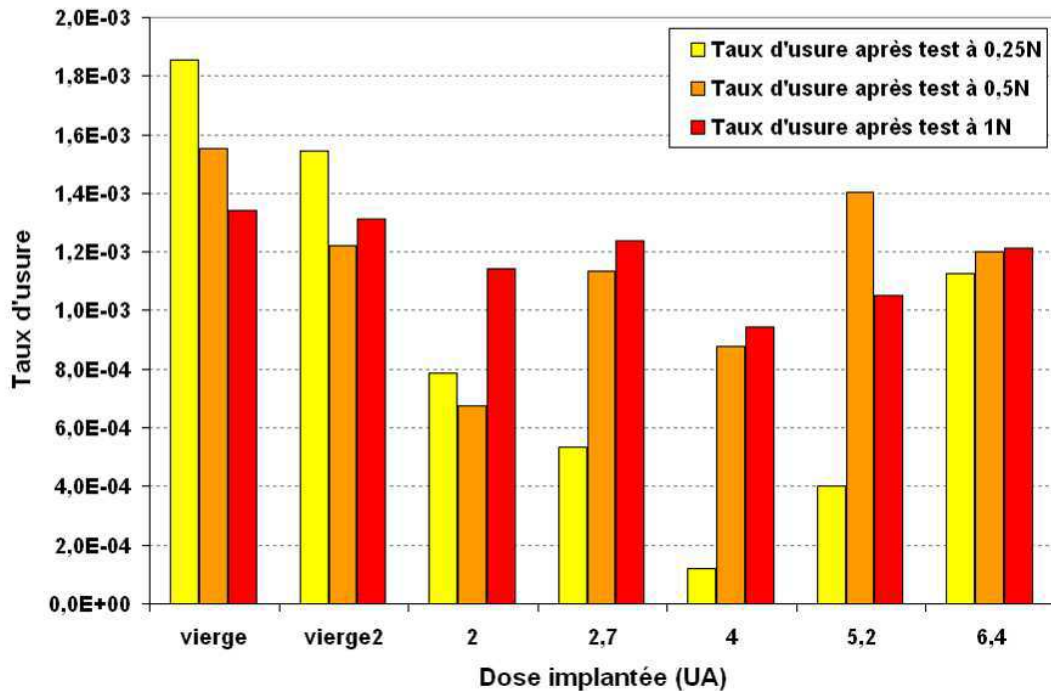


Figure 5.18 : Taux d'usure (en  $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) en fonction de la dose d'azote implantée dans le laiton et de la charge appliquée pendant le test tribologique

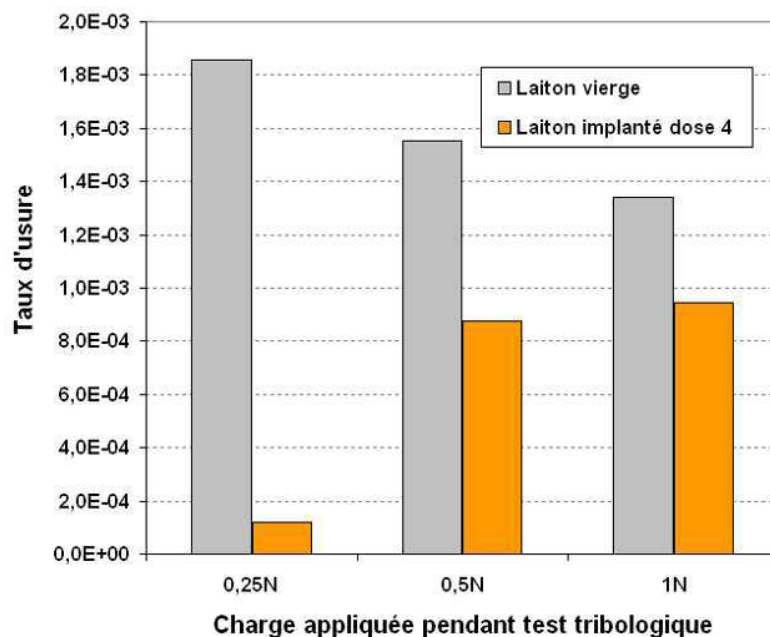


Figure 5.19 : Taux d'usure (en  $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) pour les échantillons de laiton vierge et de laiton implanté dose 4 en fonction de la charge appliquée pendant le test tribologique

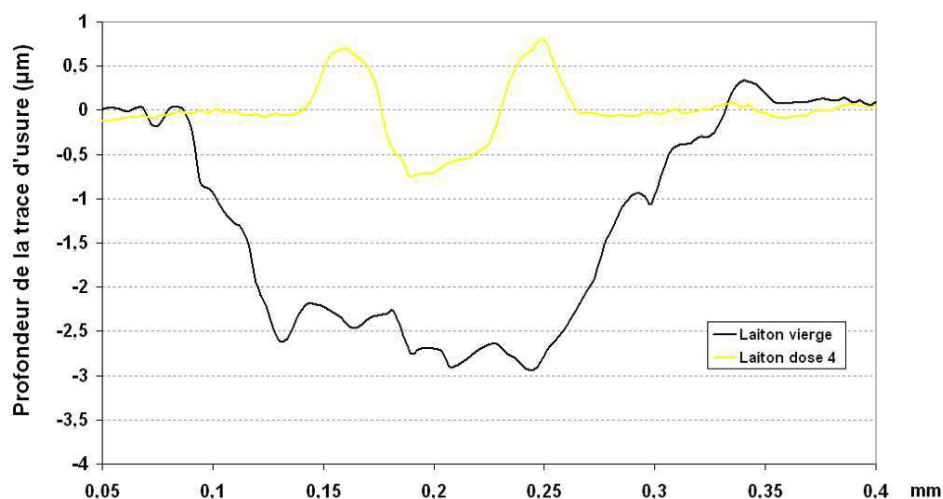


Figure 5.20 : Analyses profilométriques des traces d'usure après les tests tribologiques à 0,25 N sur le laiton vierge et le laiton implanté dose 4

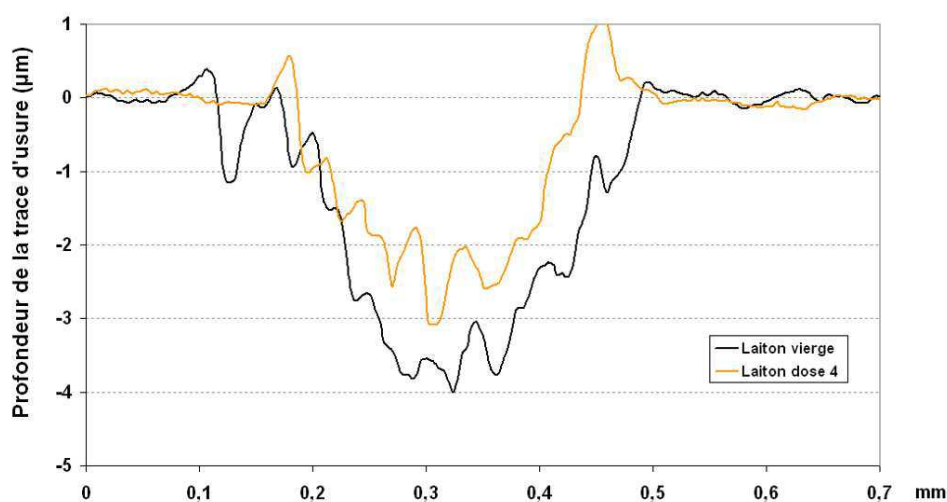


Figure 5.21: Analyses profilométriques des traces d'usure après les tests tribologiques à 0,5 N sur le laiton vierge et le laiton implanté dose 4

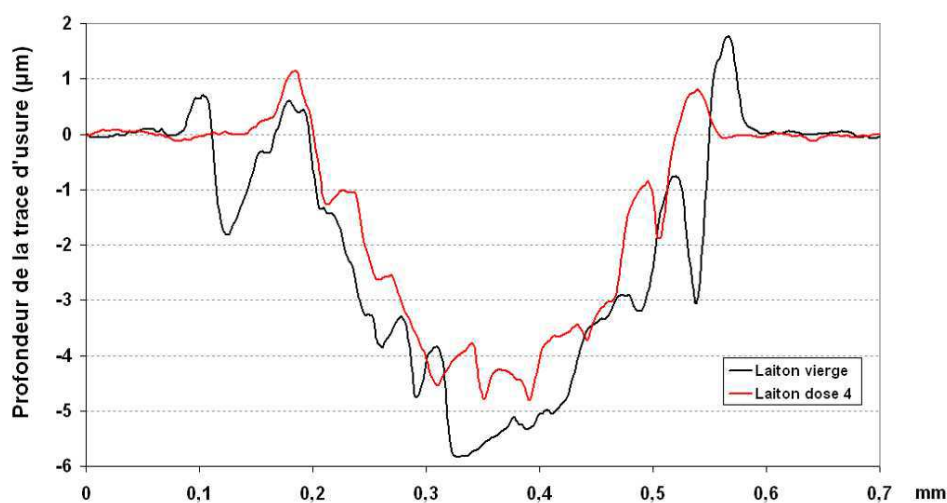


Figure 5.22: Analyses profilométriques des traces d'usure après les tests tribologiques à 1 N sur le laiton vierge et le laiton implanté dose 4



### *c- Résultats tribologiques obtenus sur le bronze*

Contrairement aux résultats tribologiques obtenus sur le cuivre et le laiton, l'analyse du nombre de tours avant usure abrasive ne peut pas être réalisée pour le bronze, car celui-ci a un comportement tribologique différent de ces deux matériaux, même lorsqu'il a été implanté à l'azote. Seuls les coefficients de frottement moyens peuvent être comparés (Figure 5.23). A 0,25 et 1 N, les échantillons traités doses 1,7 et 2 sont ceux présentant les coefficients de frottement moyens les plus faibles. L'ensemble des résultats tribologiques est présenté Figures 5.24 (test à 0,25 N) et 5.25 (test à 1 N). On constate que le comportement tribologique du bronze implanté est différent de celui du cuivre et du laiton implanté: le coefficient de frottement augmente régulièrement, plus ou moins rapidement selon la dose implantée, mais il n'y a pas apparition brusque d'une usure abrasive comme pour les deux alliages précédemment étudiés. On observe à nouveau que l'augmentation de la dose d'azote implanté n'a pas un effet linéaire sur les propriétés tribologiques du bronze, et que le contrôle de la dose implantée doit être effectué avec soin, car la moindre variation de  $4.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> peut aboutir à des résultats différents.

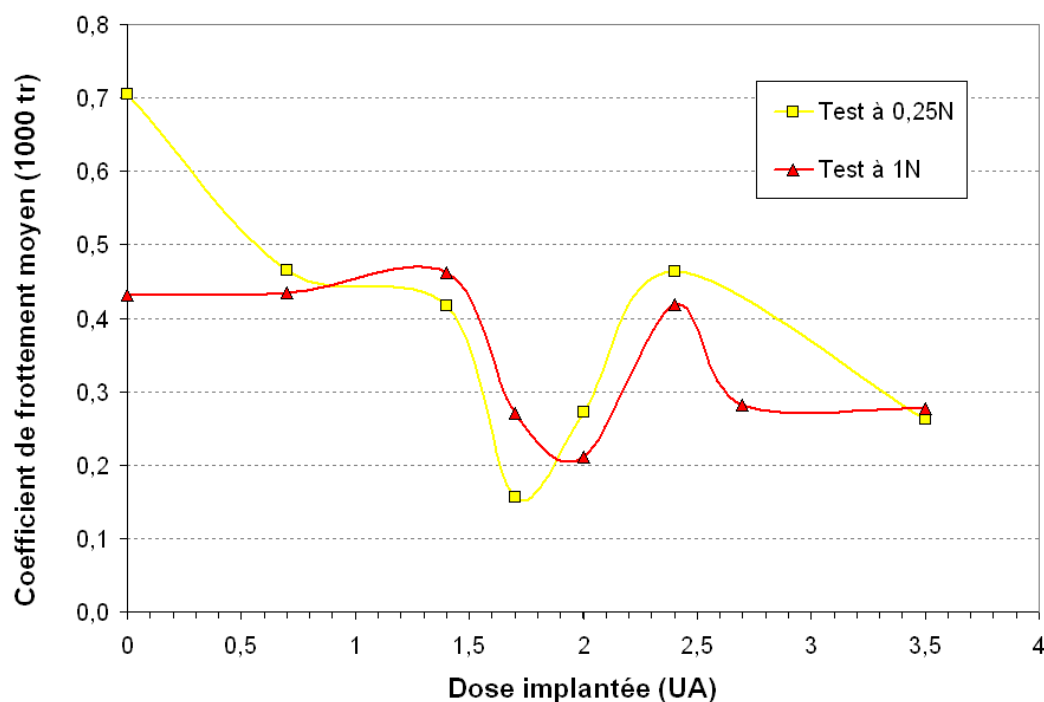


Figure 5.23 : Coefficient de frottement moyen sur 1000 tours en fonction de la charge appliquée pendant le test tribologique et en fonction de la dose d'azote implantée



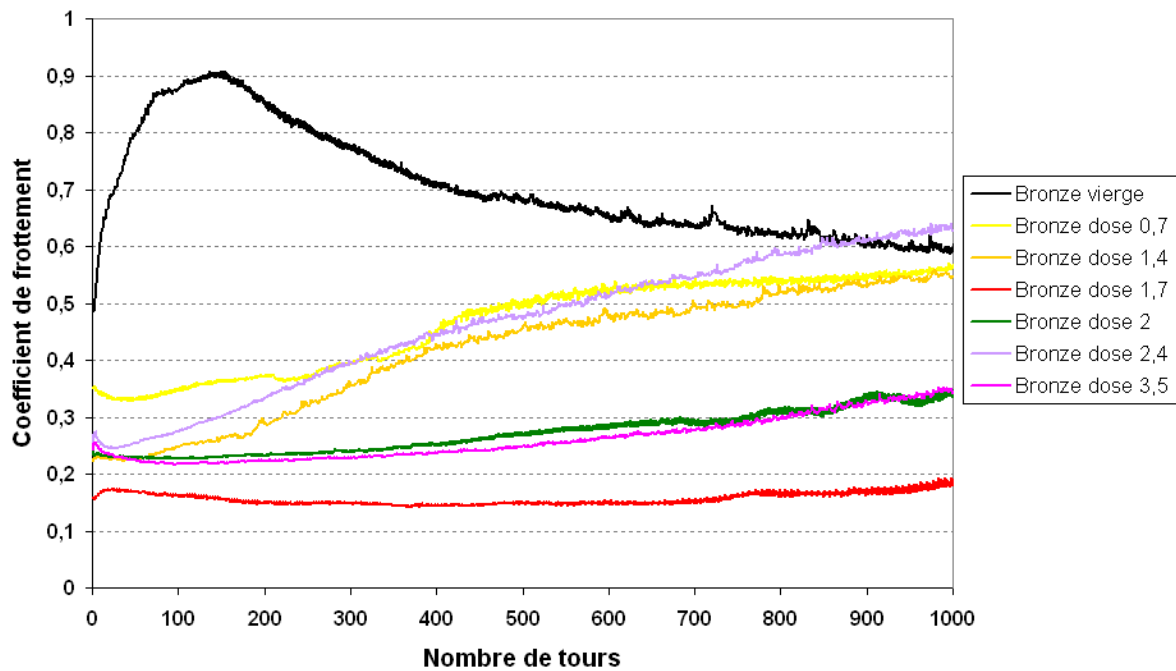


Figure 5.24 : Coefficient de frottement en fonction du nombre de tours et de la dose d'azote implantée dans le bronze. Charge appliquée : 0,25 N.

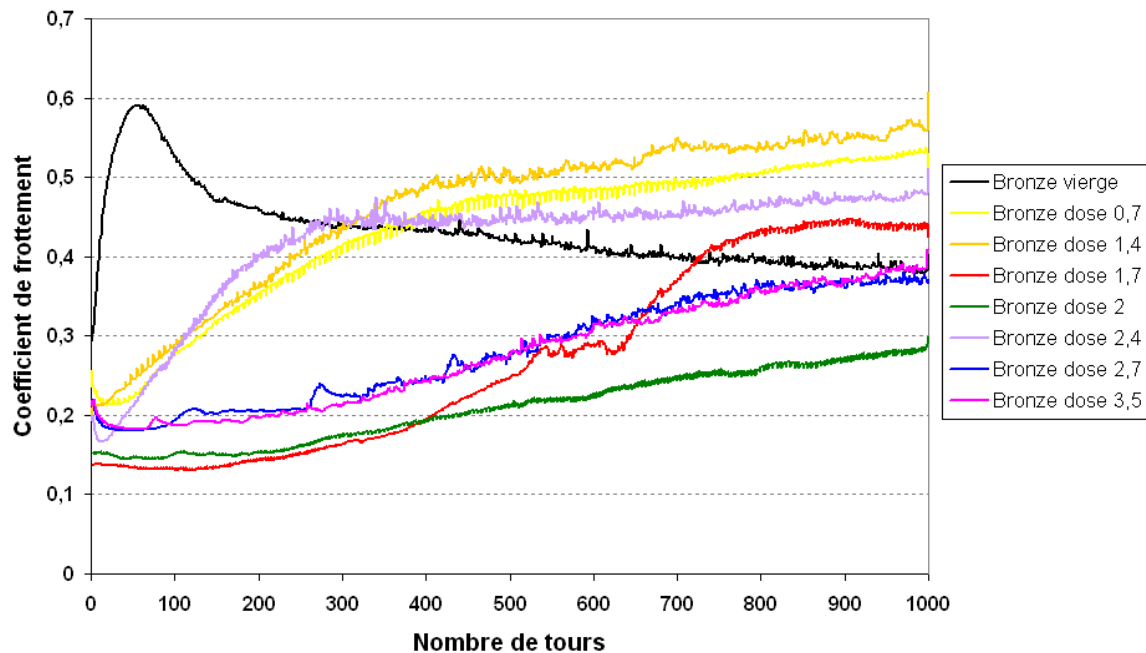


Figure 5.25 : Coefficient de frottement en fonction du nombre de tours et de la dose d'azote implantée dans le bronze. Charge appliquée : 1 N.

L'analyse profilométrique des traces d'usures faites lors des tests à 0,25 N n'a pas permis de calculer le taux d'usure. Le taux d'usure pour les deux échantillons présentant les coefficients de frottement les plus bas a été calculé à partir des mesures profilométriques sur les traces d'usure des tests à 1 N. De plus, le taux d'usure obtenu après un test tribologique de 3000 tours sous 1 N de charge a été déterminé pour le bronze vierge et le bronze implanté dose 1,7 (Tableau 5.3). Ces résultats sont présentés Figure 5.26 pour plus de lisibilité. L'implantation d'azote dans le bronze réduit significativement le taux d'usure, et cet effet est durable, comme le prouvent les résultats du test à 3000 tours. Les résultats des analyses profilométriques ayant permis de calculer les taux d'usure présentés dans le Tableau 5.3 sont détaillés Figures 5.27 et 5.28. Ces résultats nous permettent d'affirmer que l'implantation ionique d'azote dans le bronze permet de réduire l'usure abrasive.

	Dose (UA)		
	vierge	dose 1,7	dose 2
<b>Test 1000 tours</b>	3,5E-05	1,6E-05	6,4E-06
<b>Test 3000 tours</b>	1,0E-05	2,4E-06	<i>non testé</i>

Tableau 5.3 : Taux d'usure (en  $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) après les tests tribologiques “Ball-on-disk” à 1 N sur le bronze

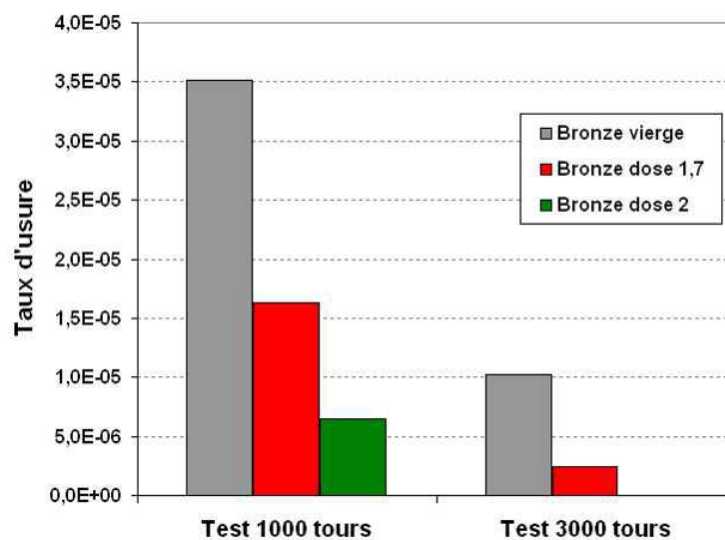


Figure 5.26: Taux d'usure (en  $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) après les tests tribologiques “Ball-on-disk” à 1 N sur le bronze

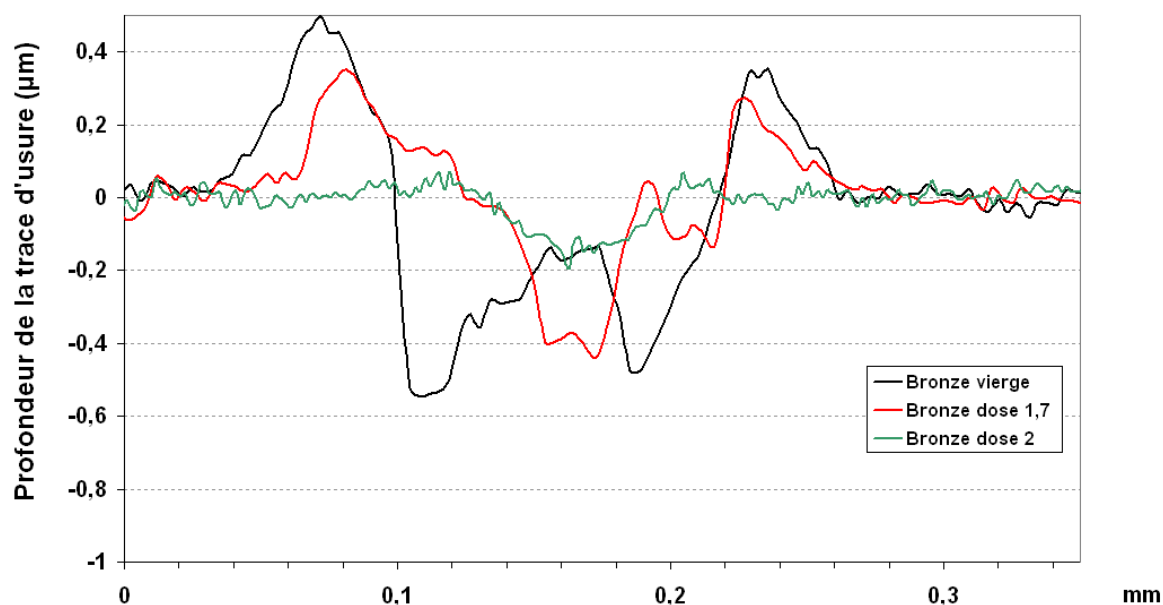


Figure 5.27: Analyses profilométriques des traces d'usure après le test tribologique 1000 tours à 1 N sur le bronze vierge et le bronze implanté doses 1,7 et 2

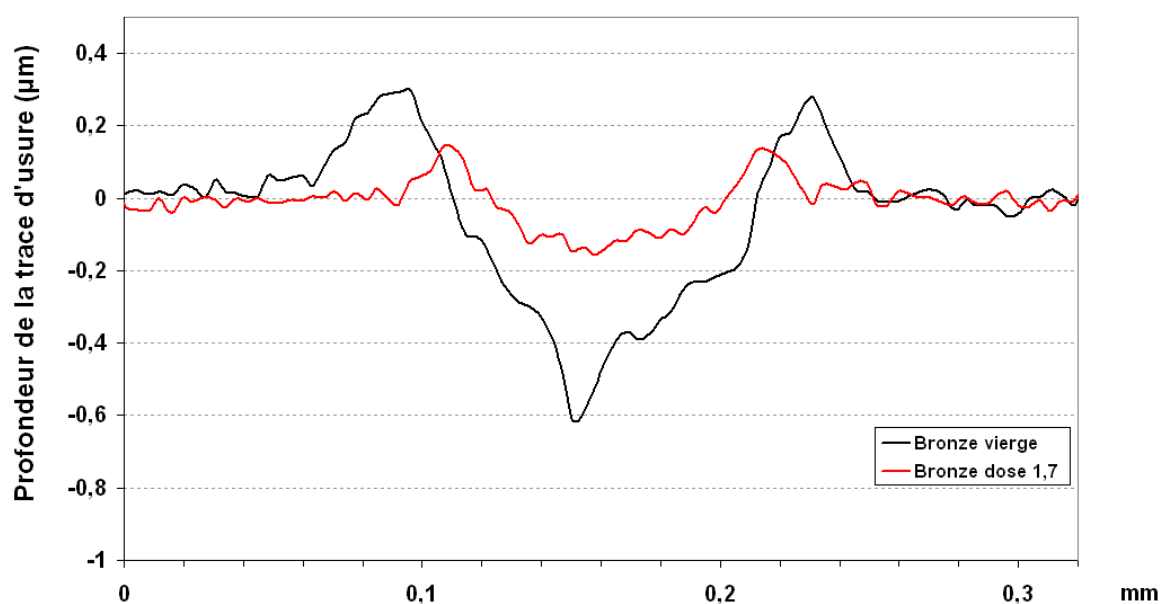


Figure 5.28: Analyses profilométriques des traces d'usure après le test tribologique 3000 tours à 1 N sur le bronze vierge et le bronze implanté doses 1,7

## 5.2 Analyse des effets de l'implantation ionique sur les propriétés physico-chimiques

### 5.2.1 Etude de la résistance à la corrosion par voltampérométrie

La résistance à la corrosion en milieu salin a été étudiée sur le cuivre et le laiton par voltampérométrie. La méthode potentiodynamique a été utilisée. Les résultats obtenus peuvent être représentés sur une courbe "Log(Densité de courant) = fonction (potentiel appliqué)", comme illustré Figure 5.29.a.

Pour chacun des échantillons analysés, la méthode des droites de Tafel (Figure 5.29.b) permet de déterminer le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) ainsi que la densité de courant de corrosion ( $j_{\text{corr}}$ ). La densité de courant de corrosion permet de calculer le taux de corrosion (en mm/an). Plus ce taux est faible, plus l'échantillon étudié est résistant à la corrosion. En revanche, plus  $E_{\text{corr}}$  est élevé, plus le matériau est résistant à la corrosion. Les échantillons implantés à l'azote avec différentes doses seront donc comparés grâce à ces deux valeurs représentatives de la résistance à la corrosion.

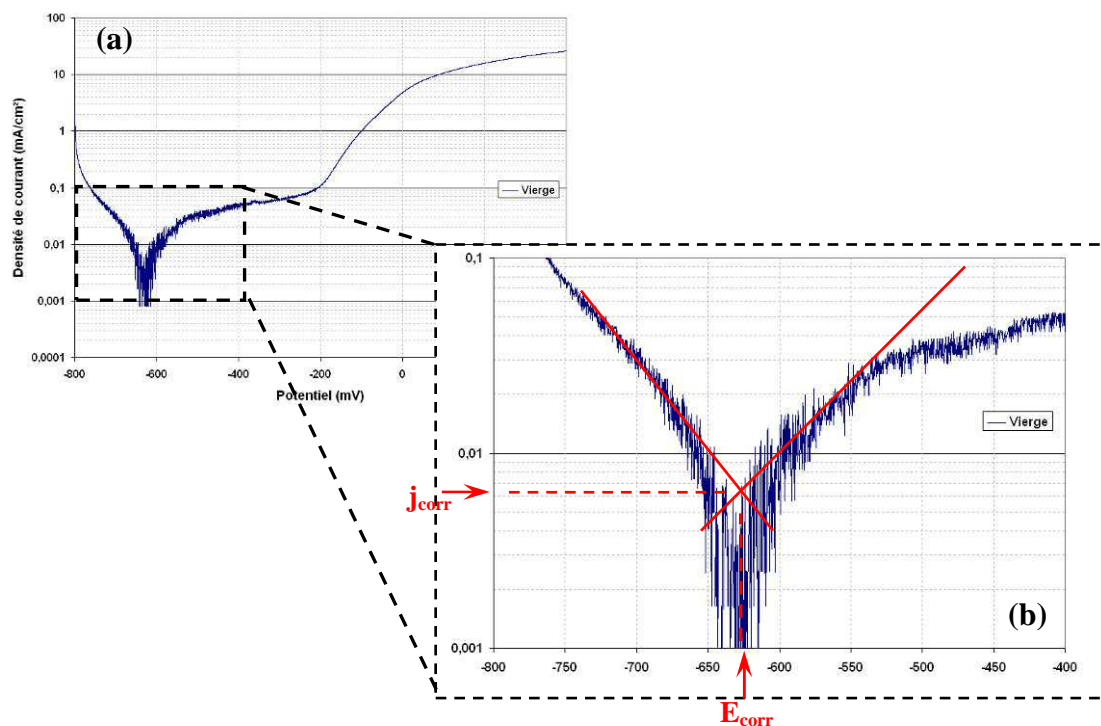


Figure 5.29 : Exemple de résultat obtenu après une analyse potentiodynamique (a) et détermination de  $E_{\text{corr}}$  et  $j_{\text{corr}}$  par la méthode des droites de Tafel (b)

### *a- Résultats obtenus sur le laiton*

Tout d'abord, la reproductibilité de la mesure a été étudiée en analysant trois échantillons de laiton vierge (Figure 5.30). Le potentiel de corrosion mesuré varie de -633 mV à -614 mV. En se basant sur ces valeurs, nous considérerons qu'il y aura amélioration de la résistance à la corrosion seulement pour les échantillons de laiton implanté dont le potentiel de corrosion est supérieur à -580 mV.

La densité de courant de corrosion varie de 3,2 à 5,3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , ce qui induit un taux de corrosion compris entre 0,04 et 0,06 mm/an pour le laiton vierge. Nous considérerons donc que l'amélioration de la résistance à la corrosion sera significative pour les échantillons présentant un taux de corrosion inférieur à 0,02.

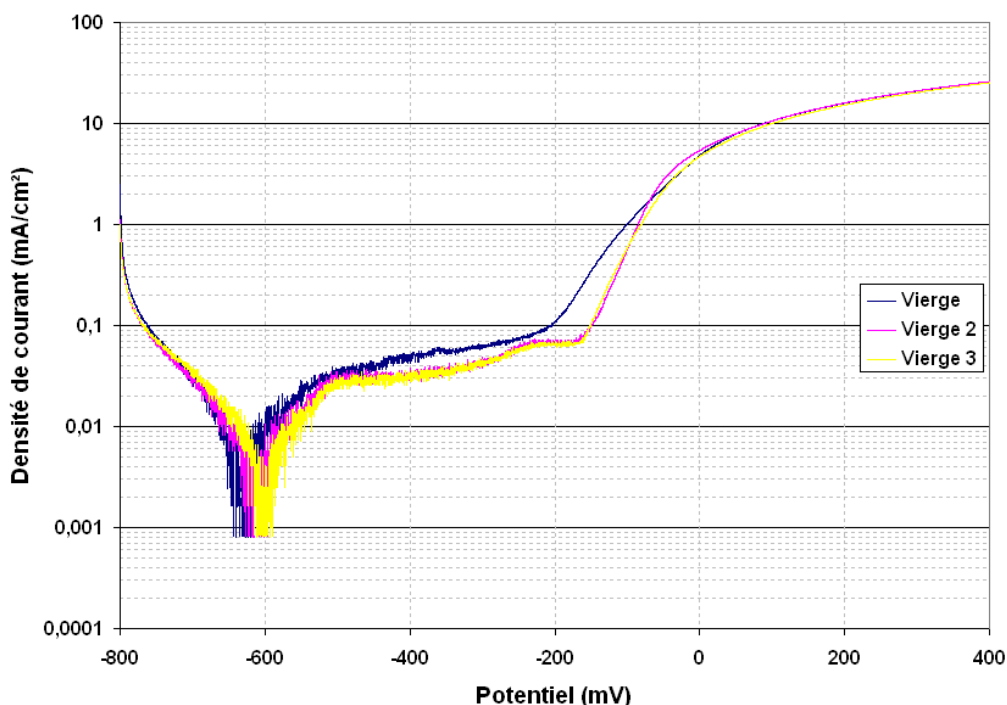


Figure 5.30 : Etude de la reproductibilité de la mesure potentiodynamique sur trois échantillons de laiton vierge.

L'analyse potentiodynamique a été effectuée sur des échantillons de laiton implantés avec les doses suivantes: 1,4 - 2,7 - 4 - 5,2 - 6,4. La comparaison des  $E_{\text{corr}}$  obtenus (Figure 5.31) démontre que les échantillons traités doses 1,4 ; 2,7 et 5,2 présentent une amélioration de la résistance à la corrosion. Il semblerait que cette amélioration ne soit pas un phénomène augmentant linéairement avec la dose d'azote implantée. En effet, on constate que l'échantillon implanté avec une dose 4 présente un potentiel de corrosion à peu près équivalent à celui d'un échantillon vierge. La comparaison des taux de corrosion obtenus (Figure 5.32) confirme que l'échantillon traité dose 5,2 présente indéniablement une amélioration de la

résistance à la corrosion, car cet échantillon présente le taux de corrosion le plus faible parmi tous les échantillons testés.

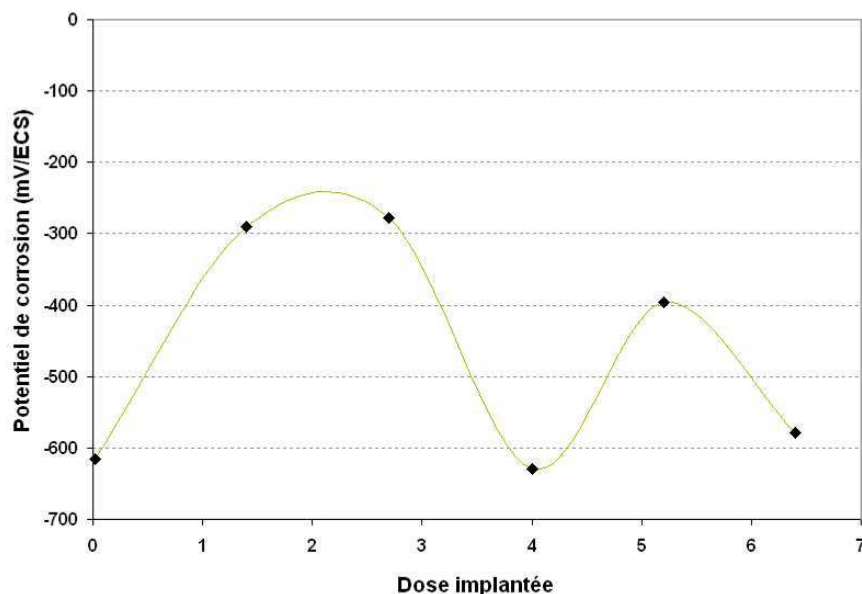


Figure 5.31 : Valeurs du potentiel de corrosion en fonction de la dose d'azote implantée dans le laiton

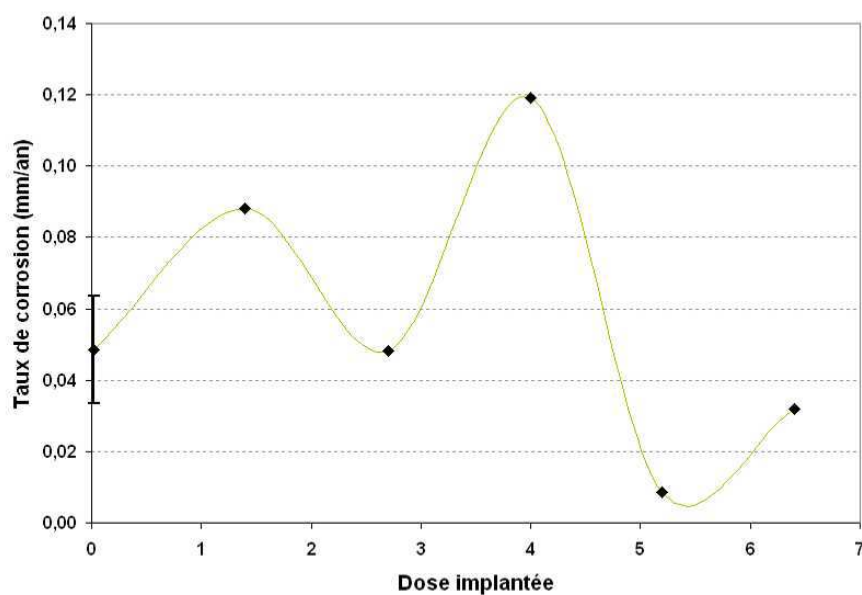


Figure 5.32 : Valeurs du taux de corrosion en fonction de la dose d'azote implantée dans le laiton

Cependant, la résistance à la corrosion étant caractérisée par le couple de valeurs "Potentiel de corrosion / Taux de corrosion", il est alors nécessaire de représenter ces deux valeurs sur le même graphe pour pouvoir comparer les échantillons entre eux. Cette représentation est visible Figure 5.33. Il est intéressant de noter que ce n'est pas la dose la plus élevée qui induit la meilleure résistance à la corrosion, mais les doses 2,7 et 5,2. Les échantillons implantés

avec ces deux doses sont ceux présentant le meilleur compromis: leur potentiel de corrosion est élevé et leur taux de corrosion est faible. Les courbes potentiodynamiques obtenues lors de l'analyse de ces deux échantillons sont représentées Figure 5.34.

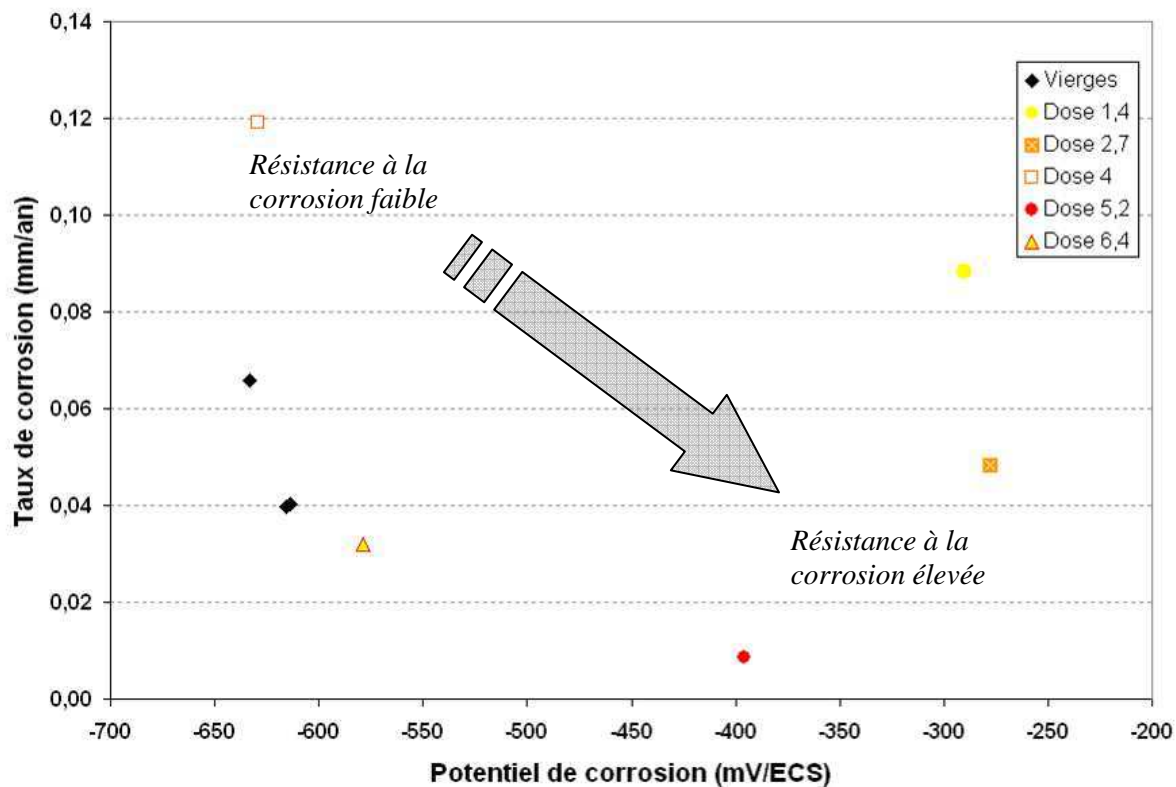


Figure 5.33 : Taux de corrosion et Potentiel de corrosion en fonction de la dose d'azote implantée dans le laiton

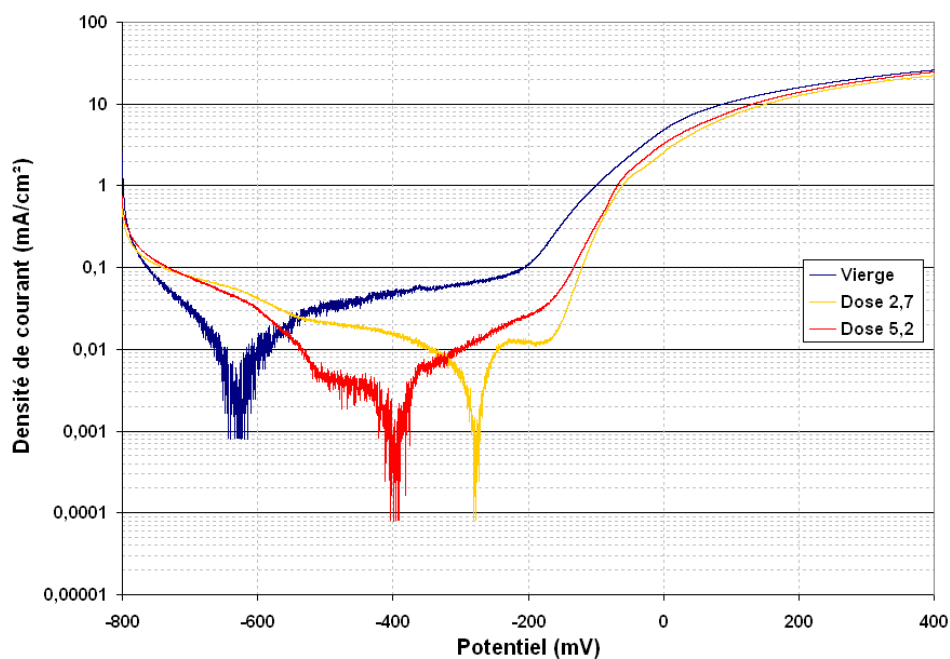


Figure 5.34 : Analyses potentiodynamiques sur laiton vierge et traité doses 2,7 et 5,2

### ***b- Résultats obtenus sur le cuivre***

La comparaison des  $E_{\text{corr}}$  obtenus sur les échantillons de cuivre implantés (Figure 5.35) démontre que les échantillons traités doses 2,7 ; 5,2 et 6,4 présentent une amélioration de la résistance à la corrosion. En revanche, la comparaison des taux de corrosion obtenus (Figure 5.36) révèle que l'échantillon traité dose 5,2 présente une détérioration de la résistance à la corrosion. Afin d'évaluer l'effet de la dose d'azote implantée à la fois sur le potentiel de corrosion et le taux de corrosion, la même représentation que pour le laiton a été utilisée (Figure 5.37). Cette analyse révèle que les échantillons traités avec les doses 2,7 et 6,4 sont ceux présentant le meilleur compromis résistance à la corrosion/taux de corrosion (les courbes potentiodynamiques obtenues lors de l'analyse de ces deux échantillons sont présentées Figure 5.38). A nouveau, il est intéressant de souligner que les propriétés de résistance à la corrosion du cuivre évoluent de manière discontinue lorsque la dose d'azote implantée augmente. Nous remarquons également que tout comme le laiton, le cuivre implanté dose 4 présente très peu d'amélioration de la résistance à la corrosion (voir Figures 5.33, 5.37 et 5.39). Cela confirme que les résultats obtenus sur l'échantillon de laiton traité dose 4 ne sont pas dus à une erreur de mesure. Enfin, cela signifie que la dose 4 est à éviter absolument si l'objectif est d'améliorer la résistance à la corrosion du cuivre et du laiton par implantation ionique d'azote.

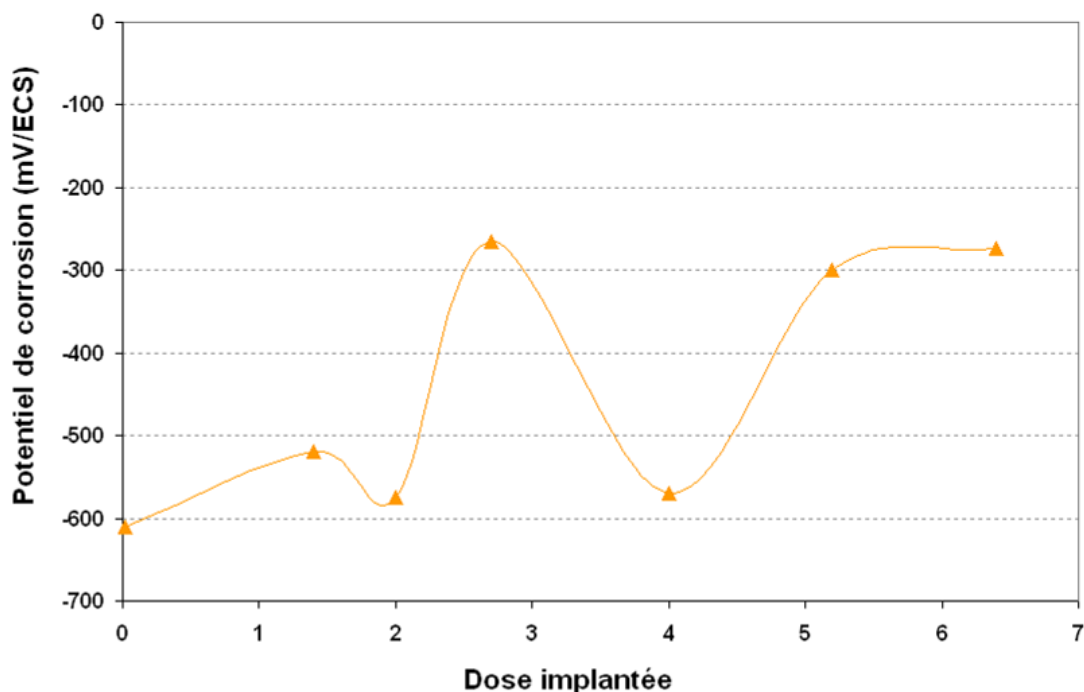


Figure 5.35 : Valeurs du potentiel de corrosion en fonction de la dose d'azote implantée dans le cuivre



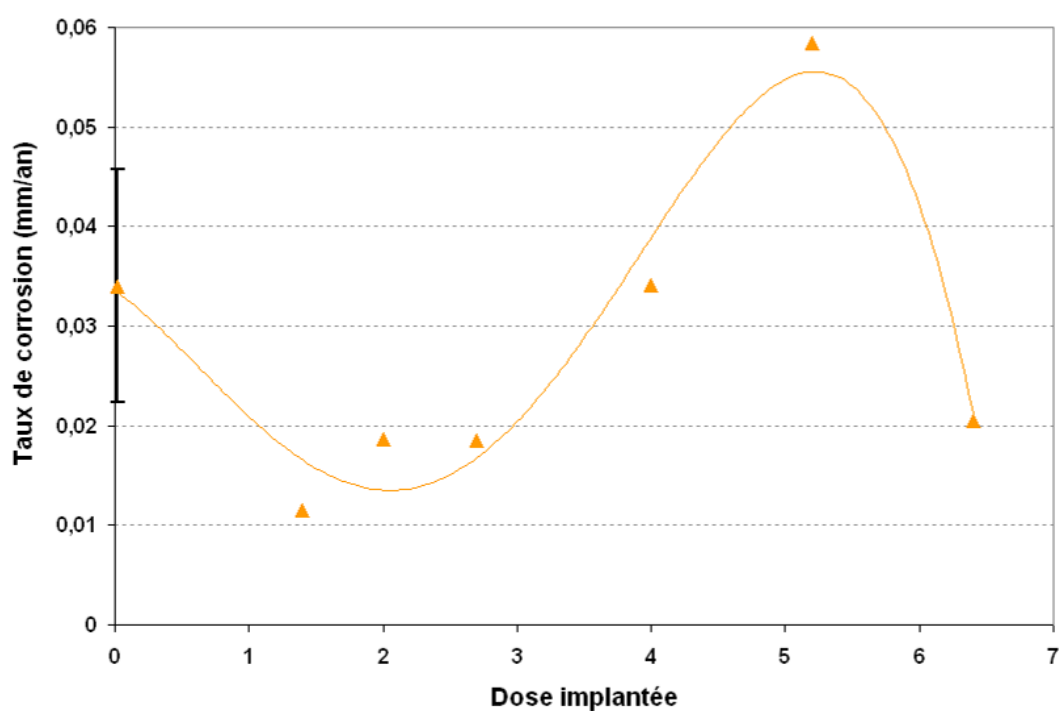


Figure 5.36 : Valeurs du taux de corrosion en fonction de la dose d'azote implantée dans le cuivre

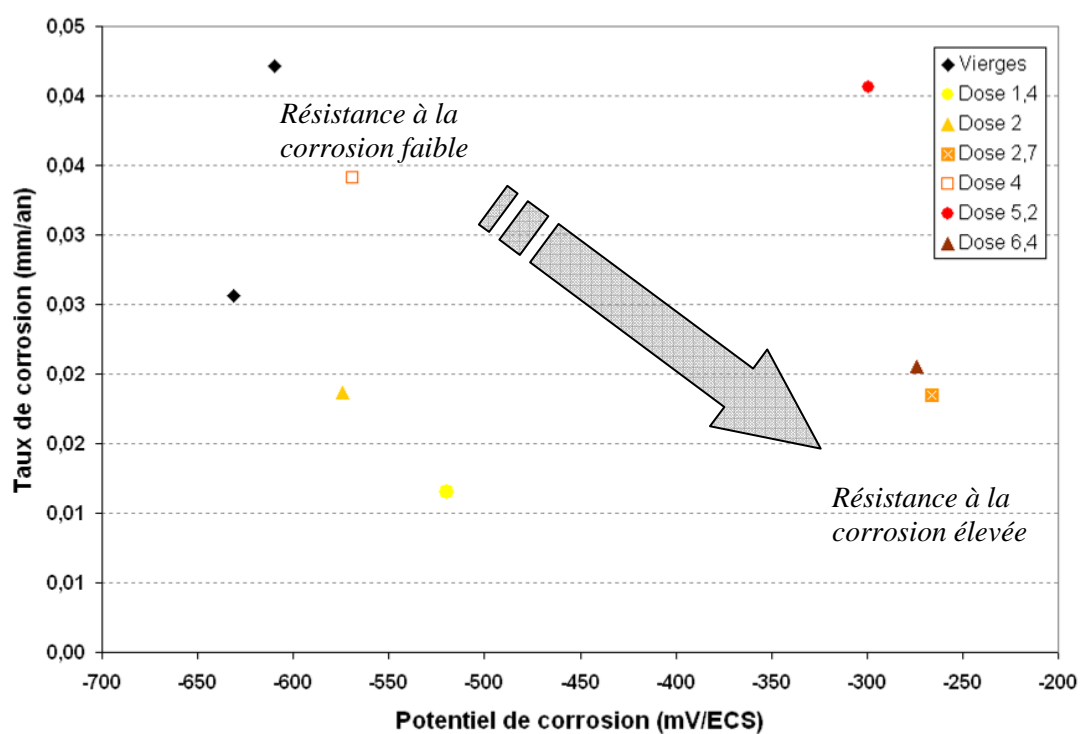


Figure 5.37 : Taux de corrosion et Potentiel de corrosion en fonction de la dose d'azote implantée dans le cuivre

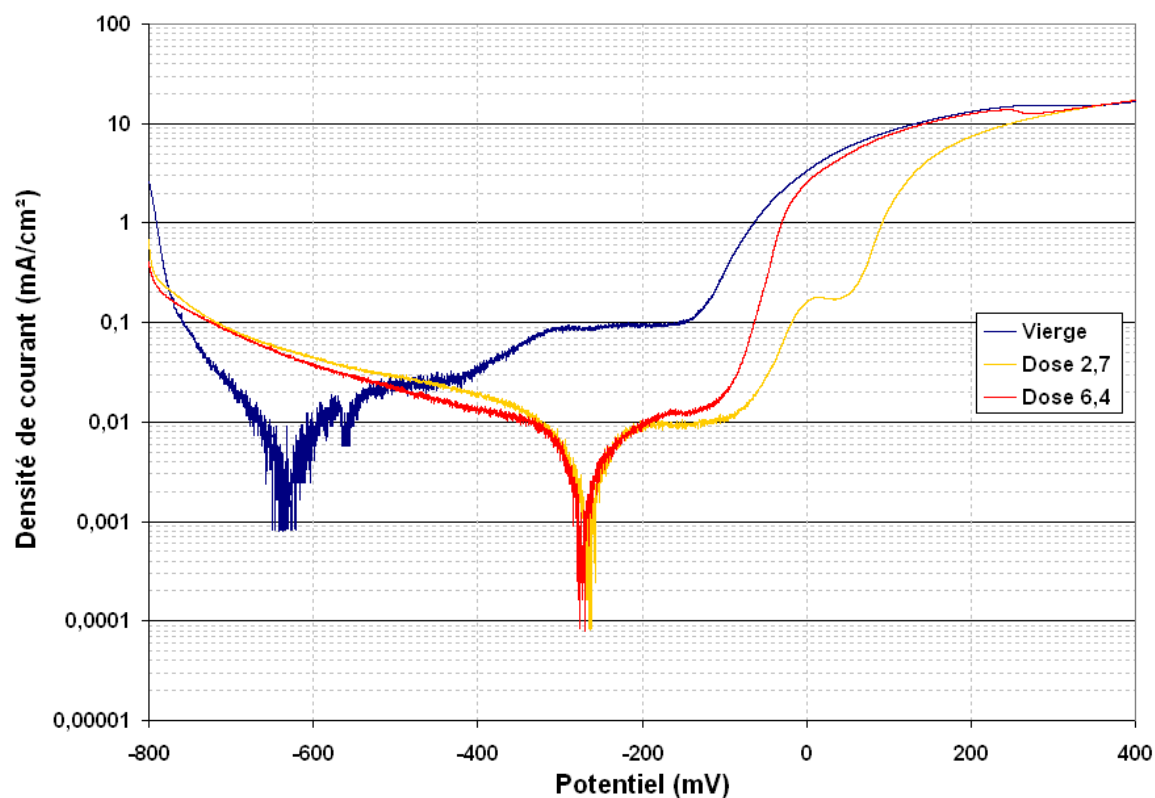


Figure 5.38 : Analyses potentiodynamiques sur cuivre vierge et traité doses 2,7 et 5,2

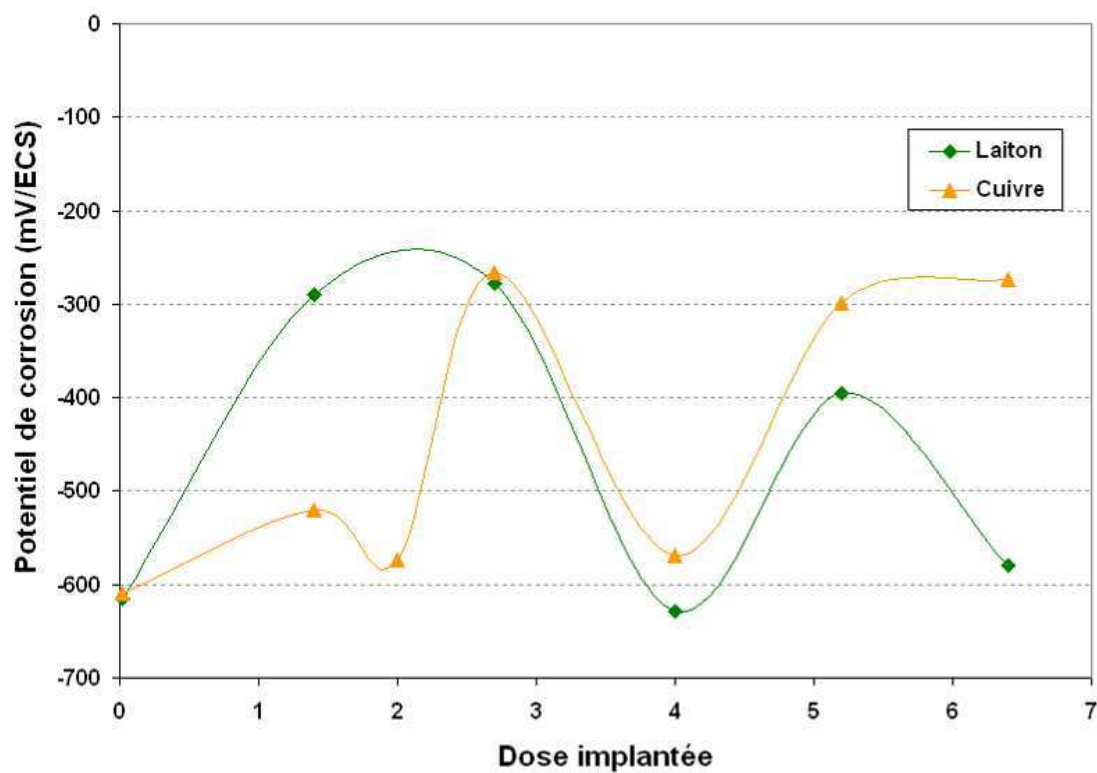


Figure 5.39 : Comparaison entre les valeurs de potentiels de corrosion obtenus sur les échantillons de cuivre et de laiton en fonction de la dose d'azote implantée

### 5.2.2 Etude de la résistance à la corrosion par spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées entre 10 kHz et 10 mHz avec 20 points par décade. L'amplitude du signal sinusoïdal utilisé était de 10 mV. Les résultats obtenus à l'issue du test peuvent être représentés sur un diagramme de Nyquist, ce qui permet de comparer les résistances de polarisation  $R_p$  obtenues pour les différents échantillons. Cette résistance de polarisation peut servir de moyen d'évaluation de la résistance à la corrosion.

#### *a- Résultats obtenus sur le laiton*

Les échantillons de laiton ont été testés aux potentiels de -200 et -100 mV. Ces gammes de potentiels ont été choisies car elles correspondent à la partie anodique de la courbe intensité/potentiel du laiton (Figure 5.34). A -200 mV, on est dans la zone de passivation, tandis qu'à -100 mV on se situe (selon les échantillons), au début ou au milieu de la zone de piqûration. L'ensemble des diagrammes de Nyquist obtenus à -100 et -200 mV est présenté respectivement Figures 5.40 et 5.41. Les valeurs de  $R_p$  déduites de ces diagrammes sont présentées dans le Tableau 5.4. On constate qu'à -100 mV, il y a peu de différence entre les échantillons implantés et l'échantillon vierge. Cet effet peut s'expliquer ainsi: à ce potentiel, la piqûration a déjà commencé et la couche superficielle créée par implantation d'azote est déjà endommagée. En revanche, à -200 mV, la piqûration n'a pas encore commencé, ce qui explique la forte différence entre les valeurs de  $R_p$  des échantillons implantés et de l'échantillon vierge. On constate que pour les échantillons implantés doses 1,4 et 2, la résistance de polarisation est 800 fois supérieure à celle de l'échantillon vierge. Pour les autres échantillons implantés,  $R_p$  est également supérieure à celle du laiton vierge. Cela met à nouveau en évidence que l'implantation d'azote augmente la résistance à la corrosion du laiton. Soulignons que l'augmentation considérable de  $R_p$  mesurée pour l'échantillon de laiton implanté dose 1,4 confirme les résultats potentiodynamiques, puisqu'un échantillon traité dans les mêmes conditions (dose 1,4) présente le potentiel de corrosion le plus élevé (Figure 5.31).

Dose implantée	Vierges	Dose 1,4	Dose 2	Dose 2,7	Dose 4	Dose 5,2	Dose 6,4
$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> ) à -100mV	12	8	14	13	9	13	10
$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> ) à -200mV	52	40000	> 40000	2300	2400	750	2000

Tableau 5.4: Résistance de polarisation en fonction de la dose d'azote implantée dans le laiton

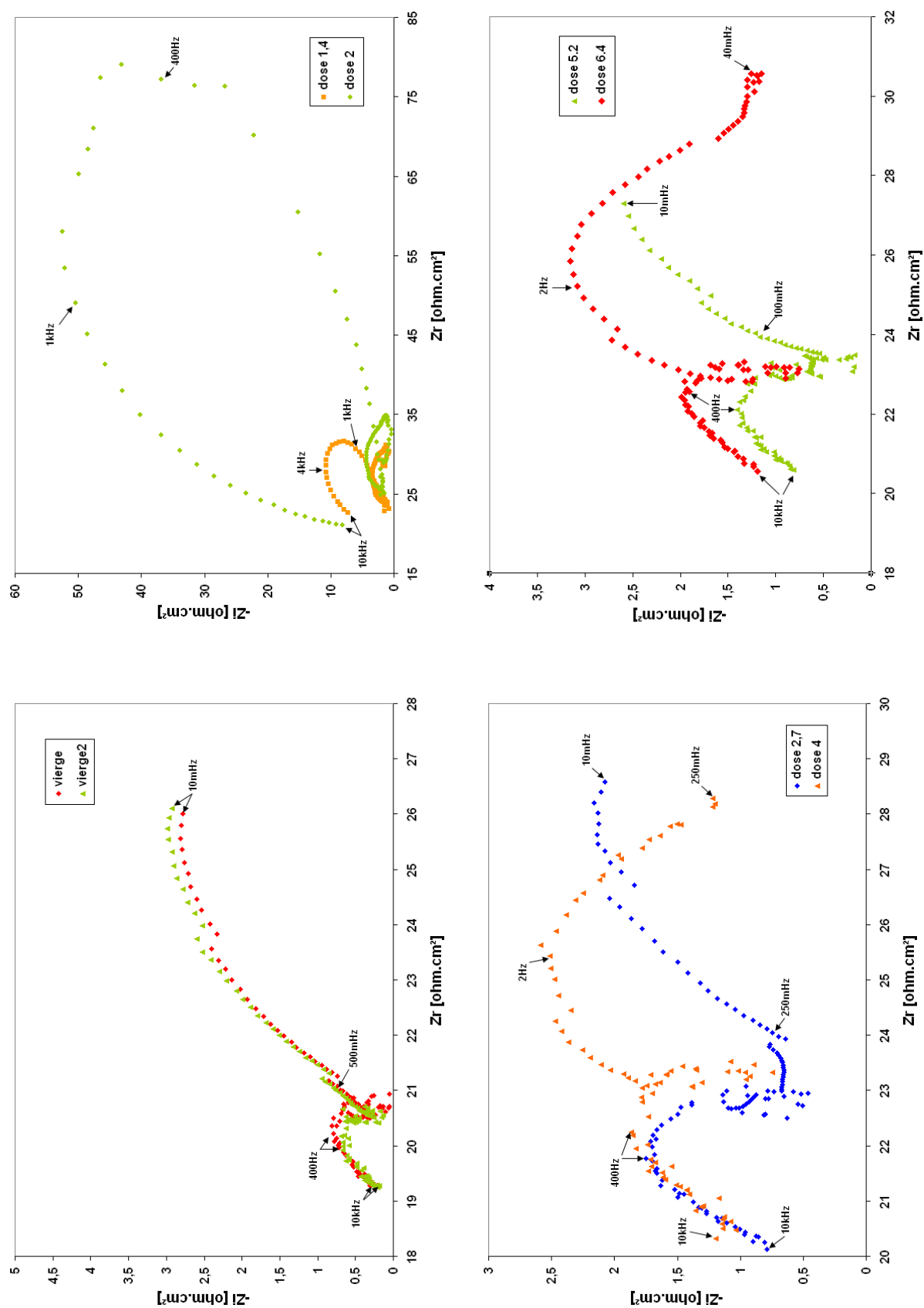


Figure 5.40 : Diagrammes de Nyquist à -100 mV en fonction de la dose d'azote implantée

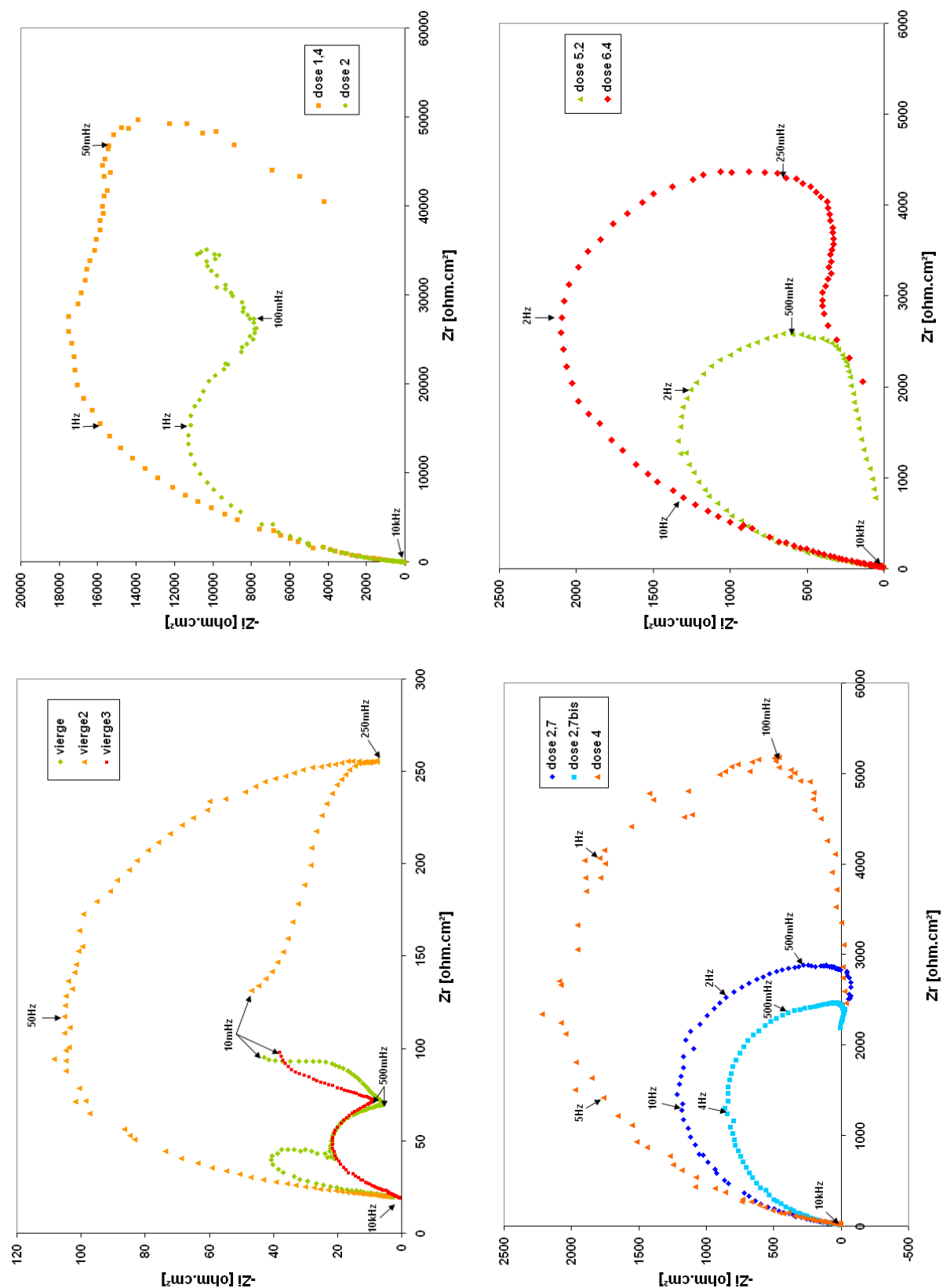


Figure 5.41 : Diagrammes de Nyquist à -200 mV en fonction de la dose d'azote implantée

### ***b- Résultats obtenus sur le cuivre***

Les échantillons de cuivre ont été testés à -100 mV. A ce potentiel, on se situe à la fin de la zone de passivation, au tout début de la zone de piqûration (Figure 5.38). L'ensemble des diagrammes de Nyquist obtenus est présenté Figure 5.42. Les valeurs de  $R_p$  déduites de ces diagrammes de Nyquist sont présentées dans le Tableau 5.5. Bien que tous les échantillons de cuivre ayant été implantés à l'azote présentent une augmentation de  $R_p$ , on constate que  $R_p$  augmente régulièrement avec la dose d'azote implantée, jusqu'à atteindre son maximum pour la dose de 2,7. Puis,  $R_p$  diminue progressivement pour les doses supérieures à 2,7. Cet effet de variation continue des propriétés en fonction de la dose est contradictoire avec ce qui a été démontré par potentiométrie. La différence de méthode de mesure peut éventuellement expliquer cette contradiction : en effet, il est concevable que le matériau puisse se comporter différemment s'il est soumis à un potentiel croissant de manière continue (voltampérométrie) ou s'il est soumis à un signal électrique sinusoïdal à fréquence variable (spectroscopie d'impédance électrochimique). Néanmoins, ce test démontre à nouveau que l'implantation d'azote dans le cuivre permet d'augmenter sa résistance à la corrosion.

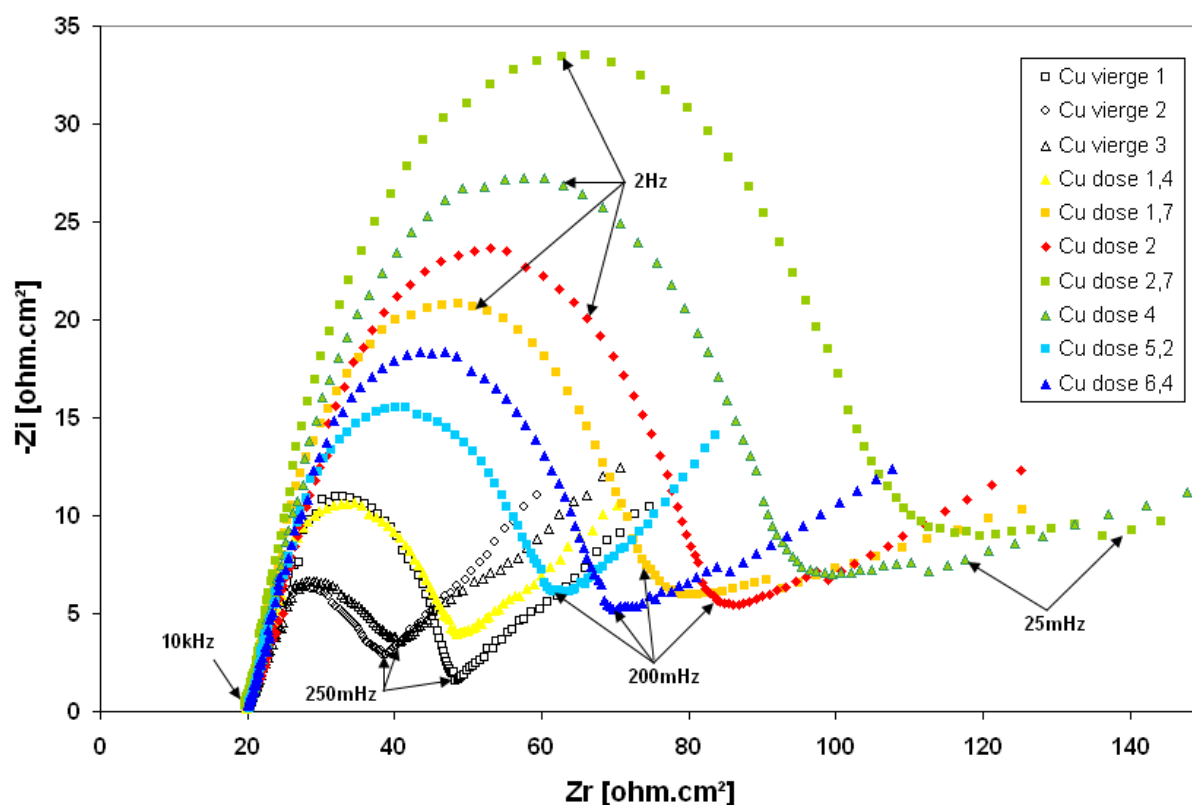


Figure 5.42 : Diagrammes de Nyquist à -100 mV en fonction de la dose d'azote implantée dans le cuivre

Dose implantée	Vierges	1,4	1,7	2	2,7	4	5,2	6,4
Rp (ohm.cm <sup>2</sup> ) à -100mV	20	29	58	66	90	75	42	50

Tableau 5.5: Résistance de polarisation en fonction de la dose d'azote implantée dans le cuivre

### 5.2.3 Mise en évidence de la formation d'une barrière de diffusion par implantation ionique d'azote dans le cuivre

L'analyse des effets de l'implantation d'azote sur le processus d'inter-diffusion cuivre/zinc a été réalisée suivant la méthode décrite dans le paragraphe 2.5.5 du chapitre 2. Les recuits effectués à 350°C pendant 1h et 250°C pendant 4h n'ont pas permis de mettre en évidence une différence de comportement liée à l'implantation d'azote, probablement à cause de la durée et de la température trop élevée.

En revanche, le recuit effectué à 250°C pendant 1h a permis d'obtenir les résultats présentés Figures 5.43 et 5.44. Pour le couple zinc/cuivre vierge (Figure 5.43), l'analyse EDS de la coupe transversale permet de mettre en évidence la formation d'une phase de laiton. Une zone dégradée est visible entre le laiton et le zinc, ce qui est typique de l'effet Kirkendall (Figure 5.45), c'est donc la preuve qu'il y a eu une diffusion rapide du zinc dans le cuivre.

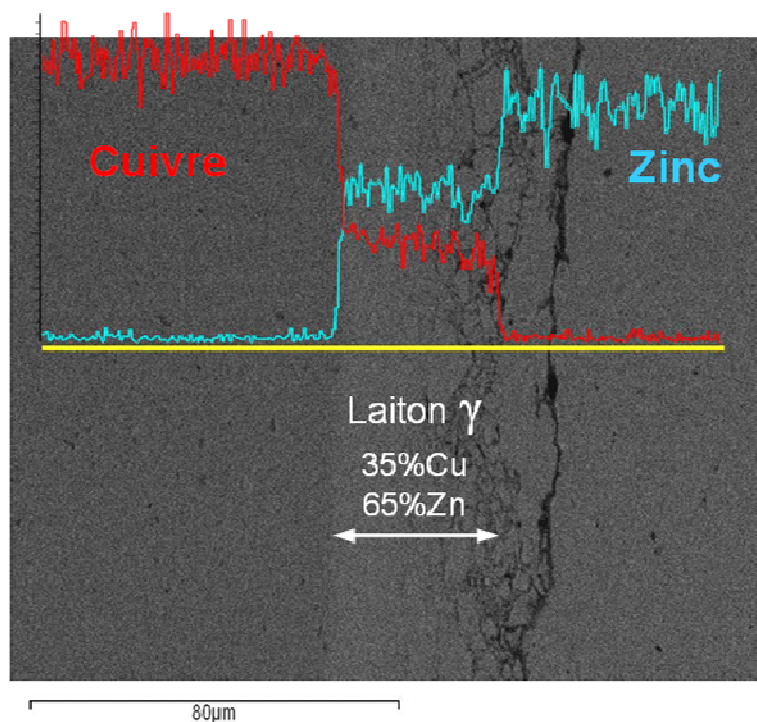


Figure 5.43 : Analyse EDS de l'interface Zinc / Cuivre vierge après recuit de diffusion (1h à 250°C)

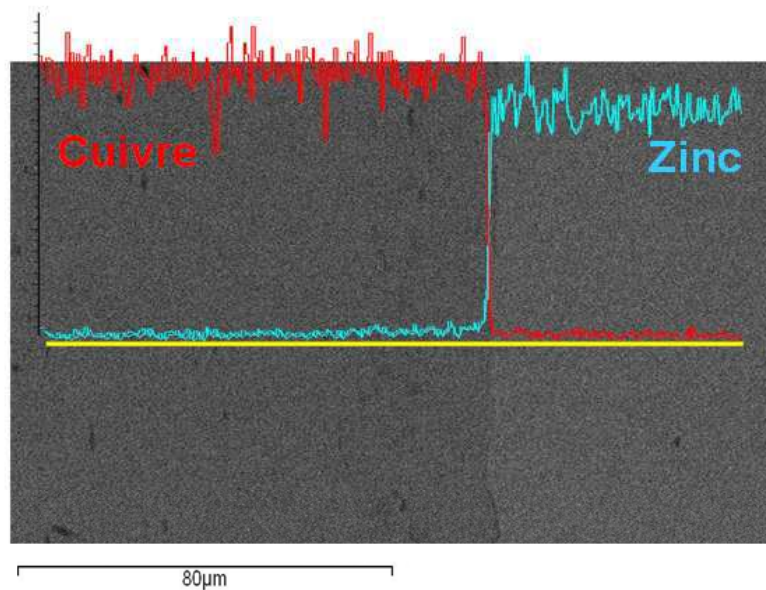


Figure 5.44 : Analyse EDS de l'interface Zinc / Cuivre implanté après recuit de diffusion (1h à 250°C)

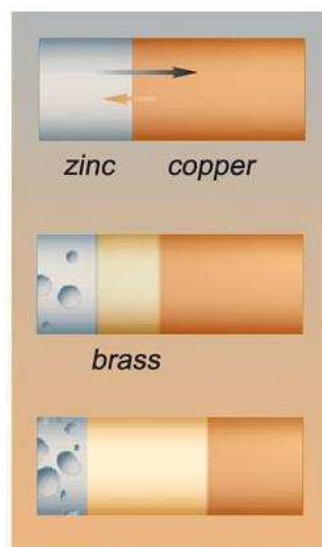


Figure 5.45: illustration de l'effet Kirkendall [5.1]

En revanche, pour le couple zinc/cuivre implanté (Figure 5.44), aucune nouvelle phase n'est visible. L'analyse EDS confirme que les concentrations de cuivre et de zinc passent de 0 à 100% sur quelques microns. L'implantation d'azote dans le cuivre a donc permis de créer une barrière empêchant la diffusion du zinc, et donc, la formation d'une nouvelle phase de type laiton.

Cet effet de l'implantation ionique a été exploité pour traiter des plots de soudage utilisés dans l'industrie de l'automobile, et la durée de vie de ceux-ci a été augmentée significativement. Ce résultat a permis à Quertech Ingénierie de déposer un brevet pour cette nouvelle application



industrielle de l'implantation ionique [5.2]. Cet exemple démontre à quel point l'implantation ionique peut être une solution simple pour résoudre des problèmes industriels complexes.

Un second exemple d'application industrielle traité dans le cadre de ces travaux de thèse CIFRE est présenté au travers d'un poster dans l'Annexe 3. Celui-ci concerne le traitement par implantation ionique d'azote de matériaux utilisés dans l'industrie de la connectique [5.3].

## Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus sur les trois alliages cuivreux étudiés dans ce chapitre nous permet de tirer les conclusions suivantes (ces conclusions sont représentées sous forme schématique Figure 5.46) :

- Les différentes doses d'implantations étudiées ne nous permettent pas d'affirmer de manière certaine que l'implantation d'azote dans le cuivre et le laiton augmente la dureté superficielle. En revanche, pour le bronze, la dose d'azote de  $2.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> semble être la dose optimale pour obtenir le meilleur gain en dureté superficielle. Une faible variation (de l'ordre de 15%) autour de cette dose optimale ne permet plus d'obtenir un gain en dureté comparable. Il est possible que le nombre de doses testées sur les échantillons de cuivre et de laiton ait été insuffisant pour pouvoir détecter cette dose optimale. Une nouvelle étude serait nécessaire pour ces deux matériaux, avec un échantillonnage plus fin.
- Pour les trois alliages cuivreux étudiés, l'implantation ionique d'azote améliore incontestablement les propriétés tribologiques. Les échantillons implantés présentent (à des degrés différents) une réduction du coefficient de frottement et du taux d'usure. En revanche, selon le matériau, la dose optimale peut être différente selon la propriété que l'on souhaite améliorer (coefficient de frottement ou résistance à l'usure). Ainsi, pour le laiton, une implantation avec une dose d'azote de  $4.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> permettra d'obtenir un coefficient de frottement très bas ainsi qu'une résistance à l'usure élevée. De même, pour le bronze, en implantant une dose comprise entre  $1,7$  et  $2.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, il sera possible d'améliorer en même temps ces deux propriétés. En revanche, pour le cuivre, la dose permettant de réduire de manière optimale le coefficient de frottement est  $2,7.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, tandis que celle permettant d'obtenir la meilleure résistance à l'usure abrasive est  $5,2.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. L'évolution des propriétés tribologiques des alliages cuivreux ne varie pas linéairement lorsque la dose d'azote implantée augmente.
- L'implantation ionique d'azote dans le laiton et le cuivre permet d'augmenter leur résistance à la corrosion en milieu salin. Il existe un phénomène analogue à ce qui a été observé pour les propriétés mécaniques: la résistance à la corrosion n'augmente pas forcément lorsque la dose d'azote implantée est plus importante. De plus, il semblerait que l'implantation d'azote avec une dose de  $4.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> ait très peu d'effet sur la résistance à la corrosion du laiton et du cuivre. De nouvelles études devraient être menées pour trouver la raison de cette discontinuité dans l'évolution des propriétés physico-chimiques. Il est intéressant de souligner que c'est justement cette dose qui permet d'obtenir les meilleures propriétés tribologiques pour le laiton.
- Les différentes méthodes de caractérisation utilisées démontrent que l'implantation d'azote dans le cuivre et le laiton permet d'augmenter leur résistance à la corrosion. Cependant, selon la méthode utilisée (voltampérométrie ou spectroscopie d'impédance électrochimique), la

dose d'implantation "optimale" peut être différente. Il sera donc nécessaire, dans le cas d'une application industrielle, d'utiliser le moyen de caractérisation permettant de reproduire le plus fidèlement possible les conditions réelles d'utilisation.

- L'implantation ionique d'azote permet d'obtenir des effets très intéressants pour des applications industrielles, en particulier grâce à la barrière de diffusion qu'il est possible de créer à la surface du cuivre. Cette propriété pourrait intéresser d'autres industries que celle du soudage, notamment l'industrie de la connectique, pour qui les phénomènes d'inter-diffusion métallique sont sources de nombreux problèmes.

- Tous les résultats présentés dans cette étude prouvent qu'il n'est pas nécessaire d'avoir créé une nouvelle phase par implantation ionique pour obtenir de nouvelles propriétés physico-chimiques susceptibles d'intéresser directement l'industrie.

- L'azote implanté n'ayant pas formé de nouvelle phase, il est possible que celui-ci soit présent sous forme de solution solide. L'amélioration des propriétés mécaniques et physico-chimiques confirme l'une des hypothèses formulées dans la conclusion du chapitre précédent : l'azote implanté pourrait se situer préférentiellement dans les défauts du matériau: joints de grains et dislocations. En raison de sa présence dans ces défauts, l'azote ralentit la corrosion, empêche la diffusion du zinc, ou encore ralentit le déplacement des dislocations, ce qui induit une amélioration des propriétés mécaniques.

Cette hypothèse pourrait être confirmée par une analyse en microscopie électronique à transmission ou encore par une cartographie chimique effectuée par Nano-SIMS.

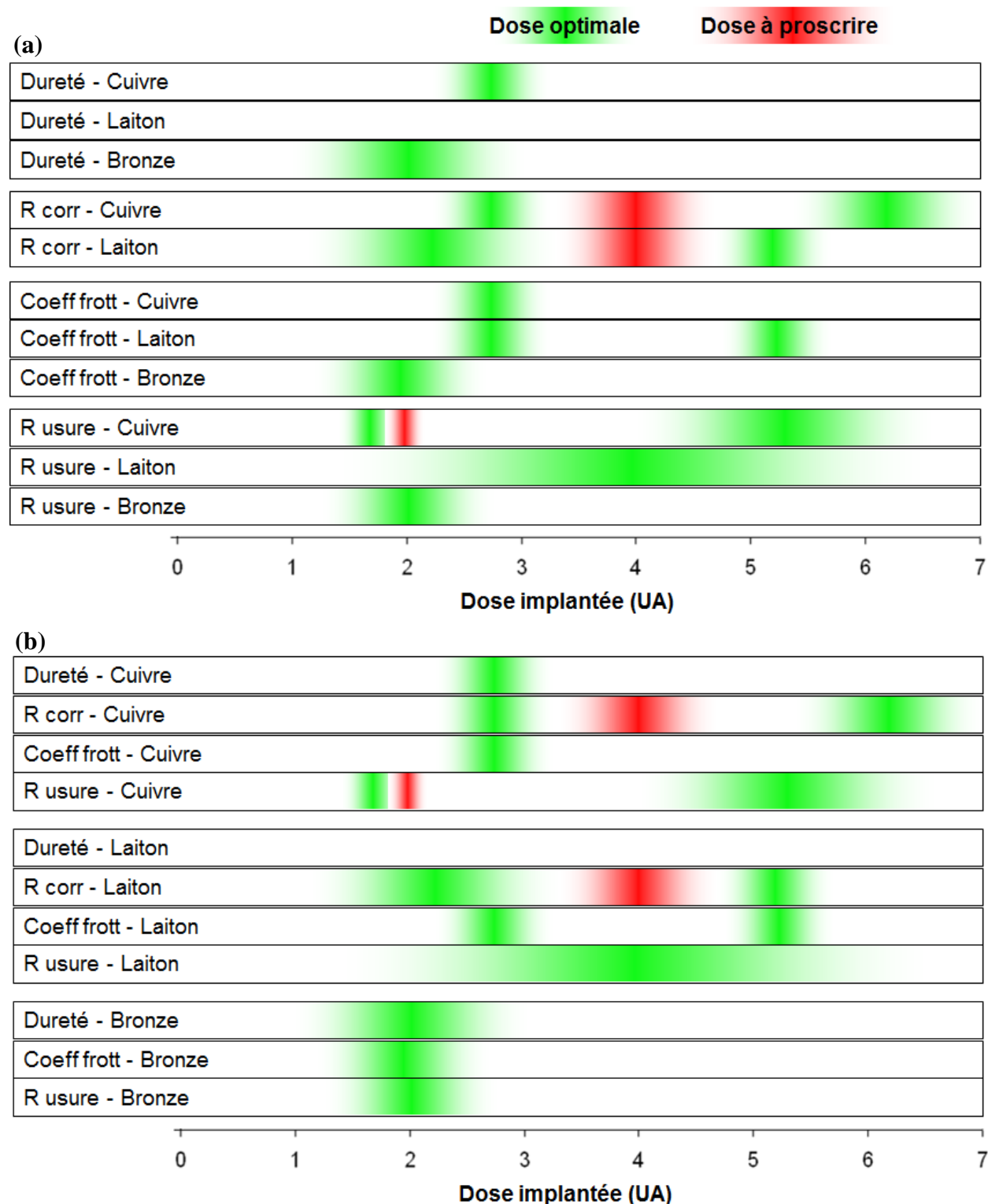


Figure 5.46: Représentation schématique des doses d'implantation permettant d'obtenir les améliorations les plus significatives.  
Classement par type de propriété (a) et par matériau (b).

## Références bibliographiques du chapitre 5

- [5.1] **A. Smigelskas, E. Kirkendall**, Zinc Diffusion in Alpha Brass, Trans. AIME 171 (1947) 130–142
- [5.2] **D. Busardo**, Procédé de traitement par un faisceau d'ions d'un plot de soudage et procédé de soudage mettant en œuvre un tel plot de soudage, Brevet n° FR2952562
- [5.3] **C. Perrin, D. Simon**, Amélioration de la tenue à la corrosion atmosphérique de matériaux utilisés en connectique (nickel doré). Traitements de surface par implantations d'ions, C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie : Chemistry 3/23 (2000) 365–371



# Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont permis d'évaluer le potentiel du traitement par implantation ionique d'azote "Hardion<sup>+</sup>" appliqué au magnésium, au cuivre, et aux alliages cuivreux. Ces travaux ont également permis de déterminer, pour certaines propriétés, la dose optimale d'azote à implanter pour obtenir les améliorations les plus significatives, répondant ainsi aux objectifs fixés en début de thèse.

La bibliographie a mis en évidence que très peu d'études ont été faites sur l'implantation ionique d'azote dans le magnésium, le cuivre, ou les alliages cuivreux. Les travaux ayant été réalisées sur le sujet se limitent généralement à l'étude des effets de l'implantation d'azote sur une seule propriété du matériau, et ce, pour une seule dose d'implantation testée.

L'implantation d'azote dans le magnésium a permis de former une phase de  $Mg_3N_2$  à la surface du matériau, augmentant ainsi la dureté superficielle. En revanche, pour le cuivre, aucune nouvelle phase n'a été observée malgré la dose importante d'azote implanté. Il a donc été décidé de réaliser une étude complète sur le cuivre ainsi que sur les deux alliages cuivreux les plus utilisés dans l'industrie, pour étudier si la variation de la dose d'azote implanté avait un effet sur les propriétés de ces matériaux. Bien que différentes doses d'implantation d'azote aient été testées, aucune phase de type "nitrure métallique" n'a été observée dans le cuivre, le laiton ou le bronze. Cependant, cette absence de nouvelle phase n'a pas empêché la modification de certaines propriétés. Ainsi, il a été possible d'augmenter d'un facteur 4 la dureté superficielle du bronze, de réduire le coefficient de frottement ainsi que le taux d'usure du cuivre, du laiton et du bronze. Nous avons pu observer que l'évolution des propriétés des alliages cuivreux est très sensible aux variations de la dose d'azote implantée, et que la recherche d'une dose optimale nécessite alors un échantillonnage très fin. Enfin, nous avons mis en évidence que la modification des caractéristiques du cuivre, du laiton et du bronze ne varie pas linéairement avec la quantité d'azote implantée. Cela signifie qu'une augmentation de la dose d'azote implanté n'aura pas forcément un effet prévisible.

Bien que ces travaux aient permis de répondre à quelques questions, ils en ont surtout soulevé de nombreuses autres, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles investigations. Il serait tout d'abord essentiel de réaliser une étude en microscopie électronique à transmission sur les matériaux implantés aux doses optimales, afin de comprendre les mécanismes permettant d'obtenir de telles modifications de propriétés. Il serait également intéressant de réaliser, pour chacune des propriétés testées, une étude plus poussée de l'effet de la dose implantée, avec un échantillonnage plus fin (tous les  $3.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, par exemple), et jusqu'à des doses élevées (supérieures à  $2.10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>). En raison de la grande utilisation des alliages cuivreux dans

l'industrie électrique et électronique, il serait également intéressant d'étudier de manière approfondie les effets de l'implantation d'azote sur leurs propriétés électriques (conductivité, résistance aux arcs électriques...). Une étude plus approfondie de la résistance à la corrosion du cuivre et de ses alliages serait à effectuer par spectroscopie d'impédance électrochimique, et ce, dans différents types de solutions. Enfin, de nouvelles études pourraient être réalisées sur le magnésium et ses alliages, notamment afin d'évaluer les effets de l'implantation d'azote sur leur résistance à la corrosion.

Bien que les mécanismes permettant l'amélioration des propriétés du cuivre et des alliages cuivreux ne soient pas complètement identifiés, cela n'empêche pas les industriels de s'intéresser à la technologie "Hardion<sup>+</sup>" développée par Quertech Ingénierie.

Afin de démontrer les avantages de ce procédé, des études comparatives entre celui-ci et divers procédés de traitement de surface (comme l'implantation ionique par immersion plasma) devraient être réalisés. Enfin, il serait nécessaire de mener des études complémentaires pour évaluer les effets de la variation de certains paramètres pendant l'implantation, tels que la température ou l'énergie d'implantation. Ceci permettrait d'évaluer complètement les possibilités qu'offre le procédé "Hardion<sup>+</sup>" pour le traitement du cuivre et des alliages cuivreux.



# Liste des acronymes utilisés

D.L.C.: Diamond-Like Carbon

E.B.S.D. : Diffraction des électrons rétro-diffusés

E.C.R. : Résonance cyclotronique électronique

E.C.S. : Electrode au calomel saturé

E.D.S. ou E.D.X. : Spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X

G.I.X.R.D. : Diffraction des rayons X en incidence rasante

H.F. : Haute Fréquence

I.A.C.S. : International Annealed Copper Standard

M.E.B.: Microscopie électronique à balayage

M.E.T. : Microscopie électronique à transmission

P.V.C. : Polychlorure de vinyle

P.V.D. : Physical Vapor Deposition

R<sub>p</sub>: Résistance de polarisation

S.I.M.S. ou NanoSIMS : Spectroscopie de masse d'ions secondaires

X.P.S. : Spectroscopie de photoélectrons X

X.R.D. ou D.R.X. : Diffraction des Rayons X



# Annexes



# Annexe 1

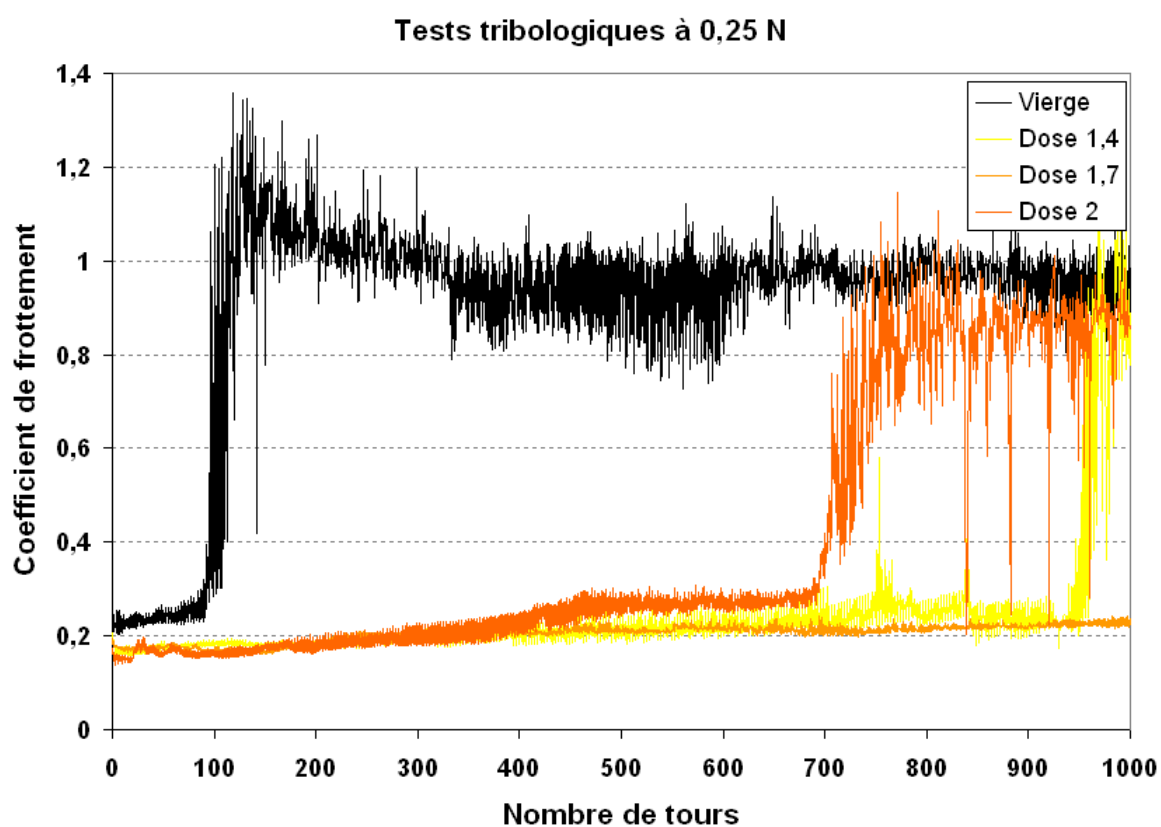
Le raisonnement permettant de déterminer la concentration atomique d'azote est le suivant :

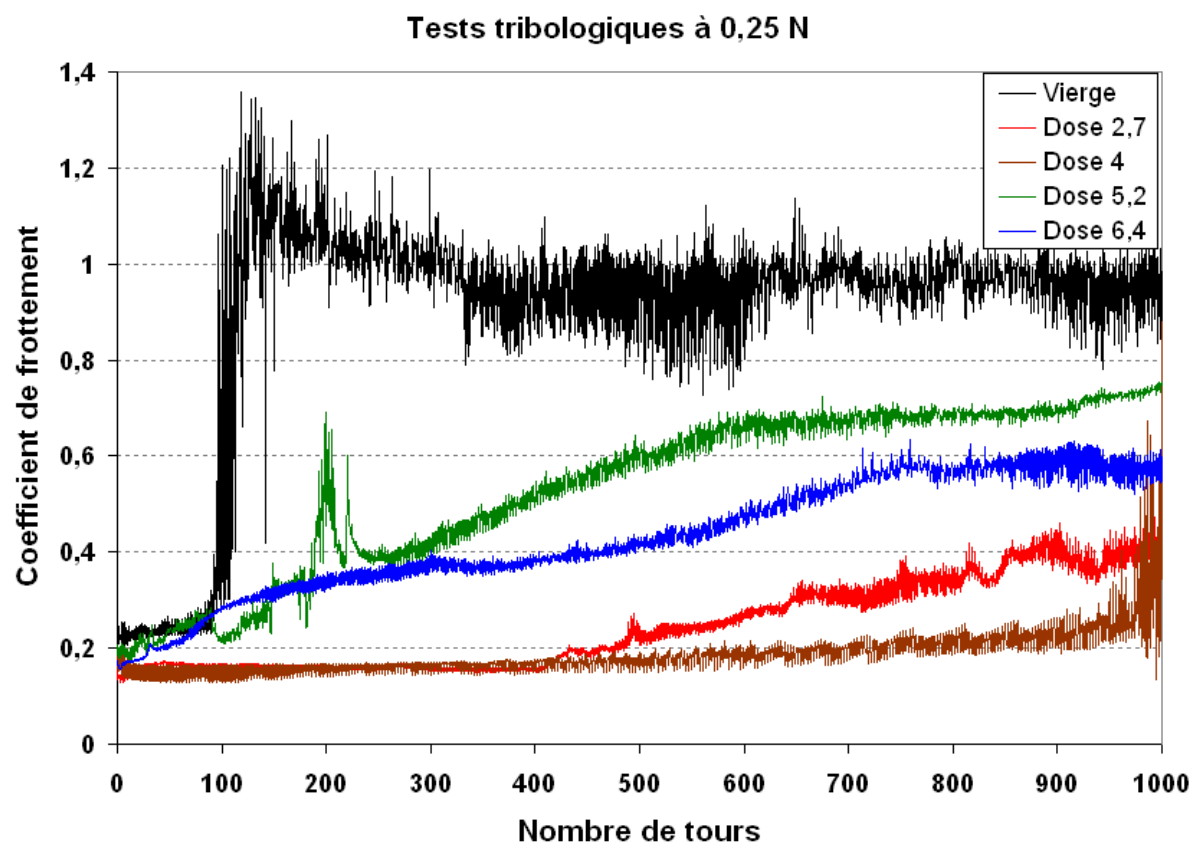
- Soit  $D$  la dose d'azote implantée pour cet échantillon.  $D = 3,5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>
- Soit  $S$  la surface analysée par nano-SIMS.  $S = 100 \mu\text{m}^2$
- Le nombre d'ions implantés dans le volume analysé est donc  $N_{\text{imp}} = D/S = 3,5 \cdot 10^{11}$
- Soit  $P$  la profondeur de l'analyse NanoSIMS.
- Le volume de cuivre analysé vaut donc  $V = PS$
- Sachant la densité du cuivre, il est aisé de calculer le nombre d'atomes de cuivre présents dans  $V$ .
- En sommant le nombre de coûts totaux obtenus lors de la mesure Nano-SIMS, nous savons que la somme de ceux-ci correspond à  $3,5 \cdot 10^{11}$  atomes d'azote.
- En calculant, pour chaque  $dx$  de 5 nm, le nombre de coûts mesurés dans cette tranche et le nombre d'atomes de cuivre présents dans ce volume, il est alors possible de déterminer une concentration atomique d'azote par tranche de 5 nm de profondeur.

## Annexe 2 :

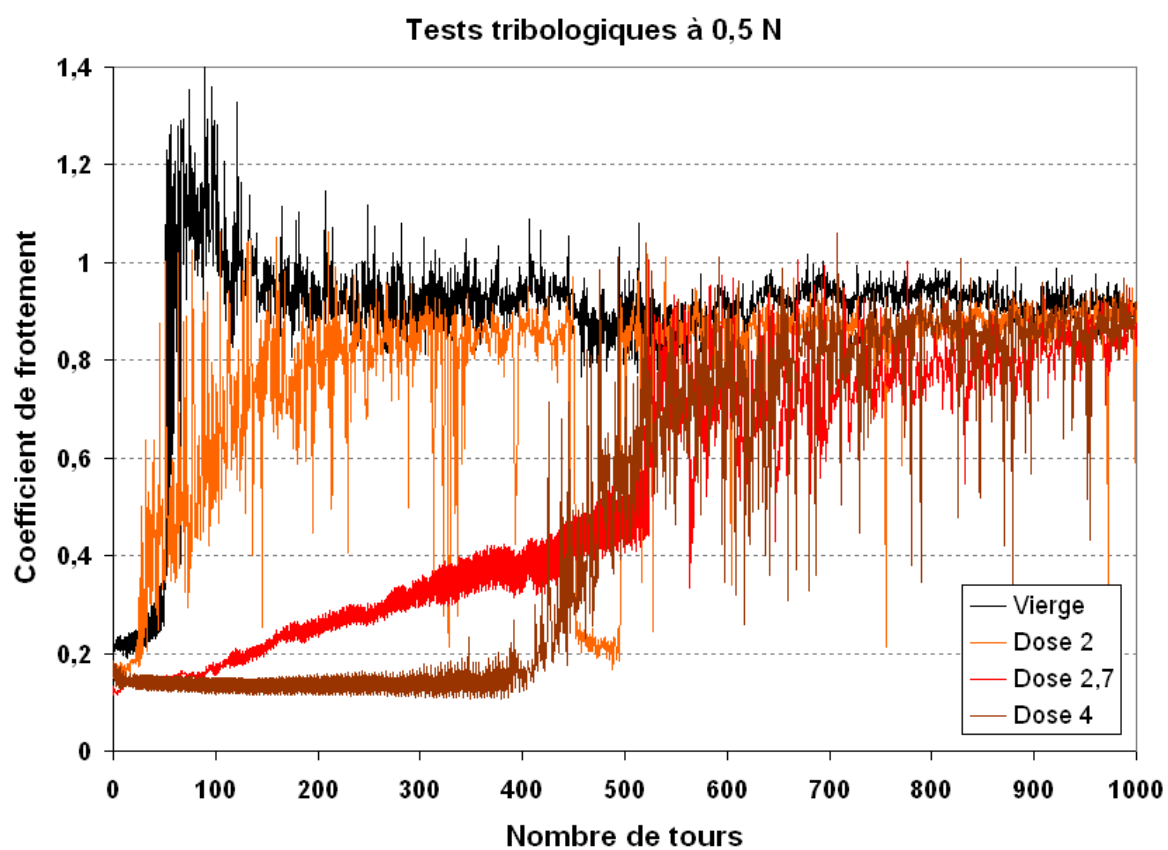
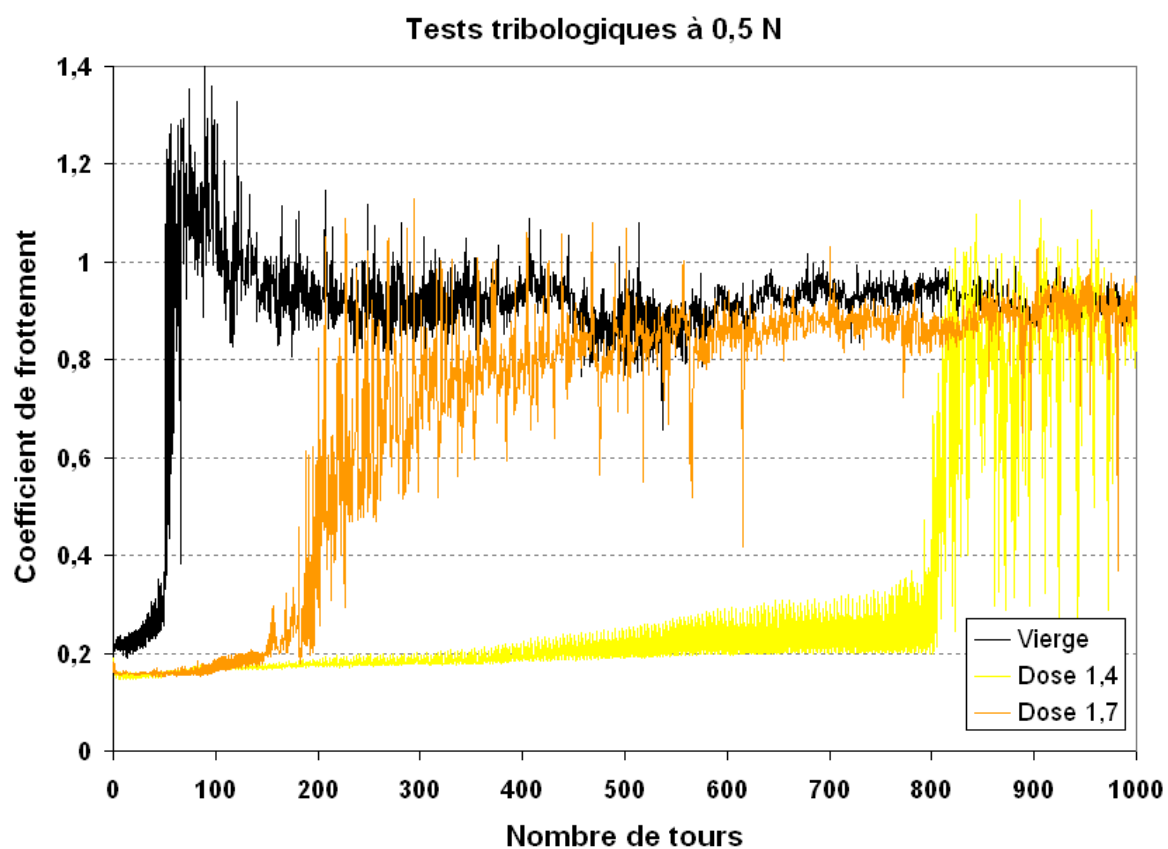
L'Annexe 2 présente l'ensemble des résultats des tests "Ball-on-disk" effectués sur le cuivre et le laiton.

### Tests à 0,25 N sur le cuivre

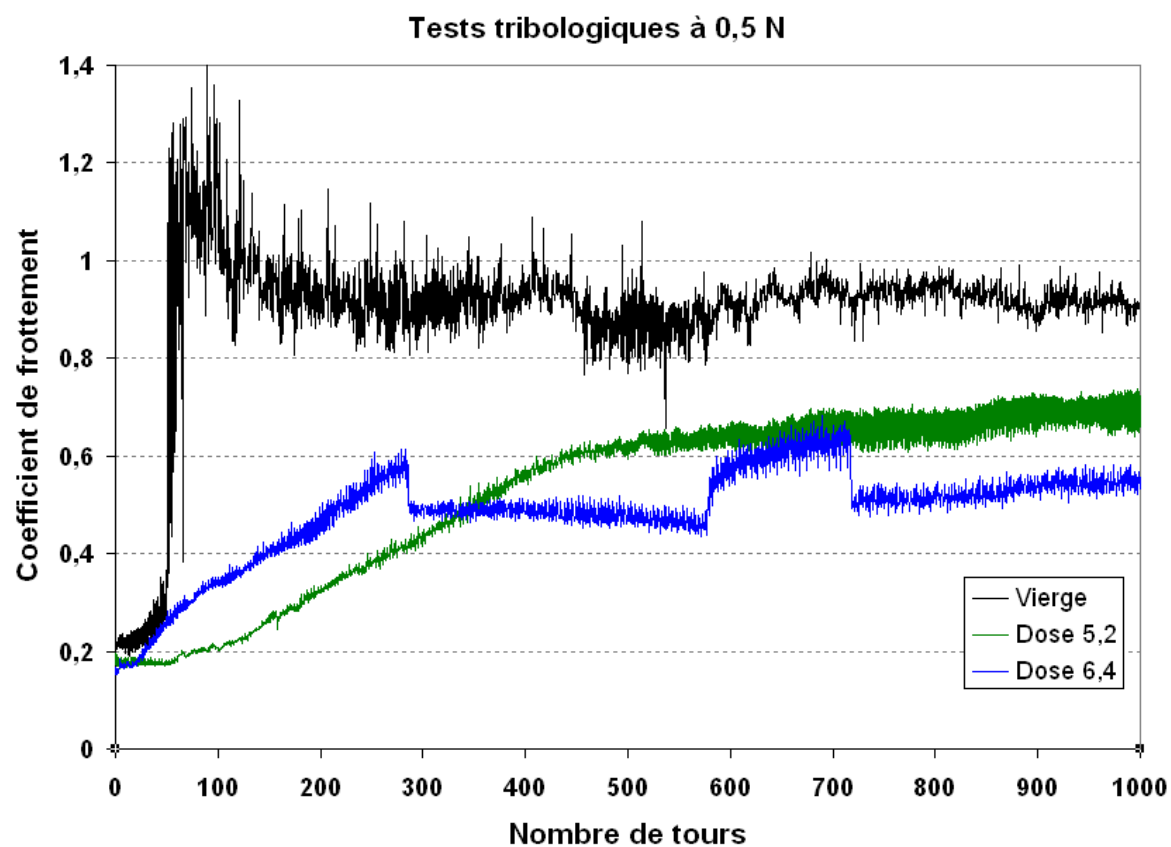




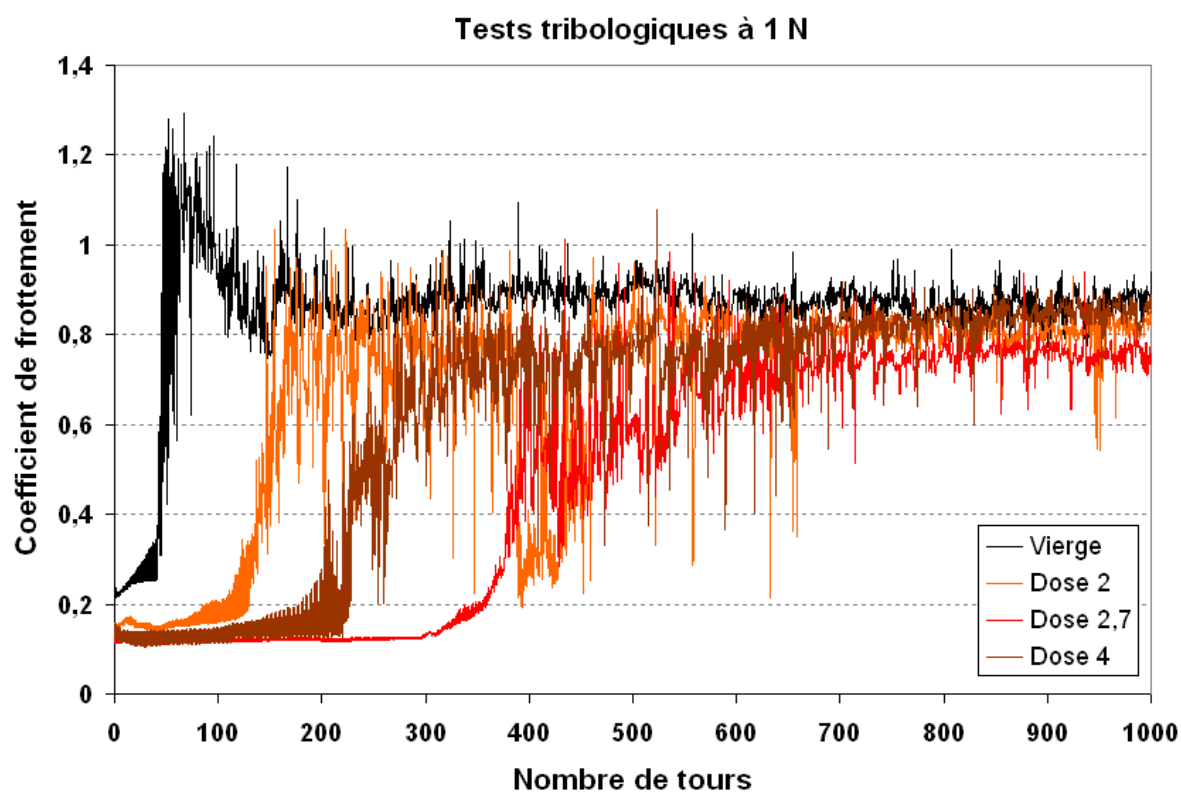
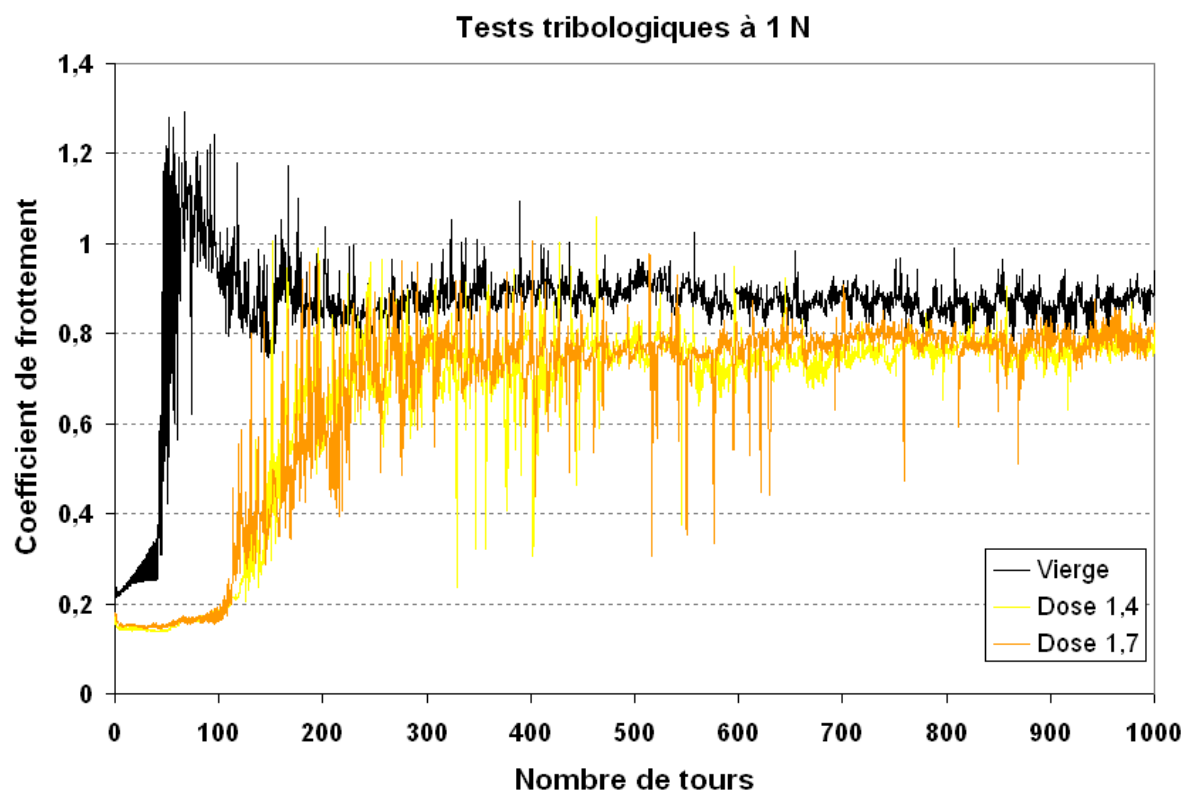
## Tests à 0,5 N sur le cuivre

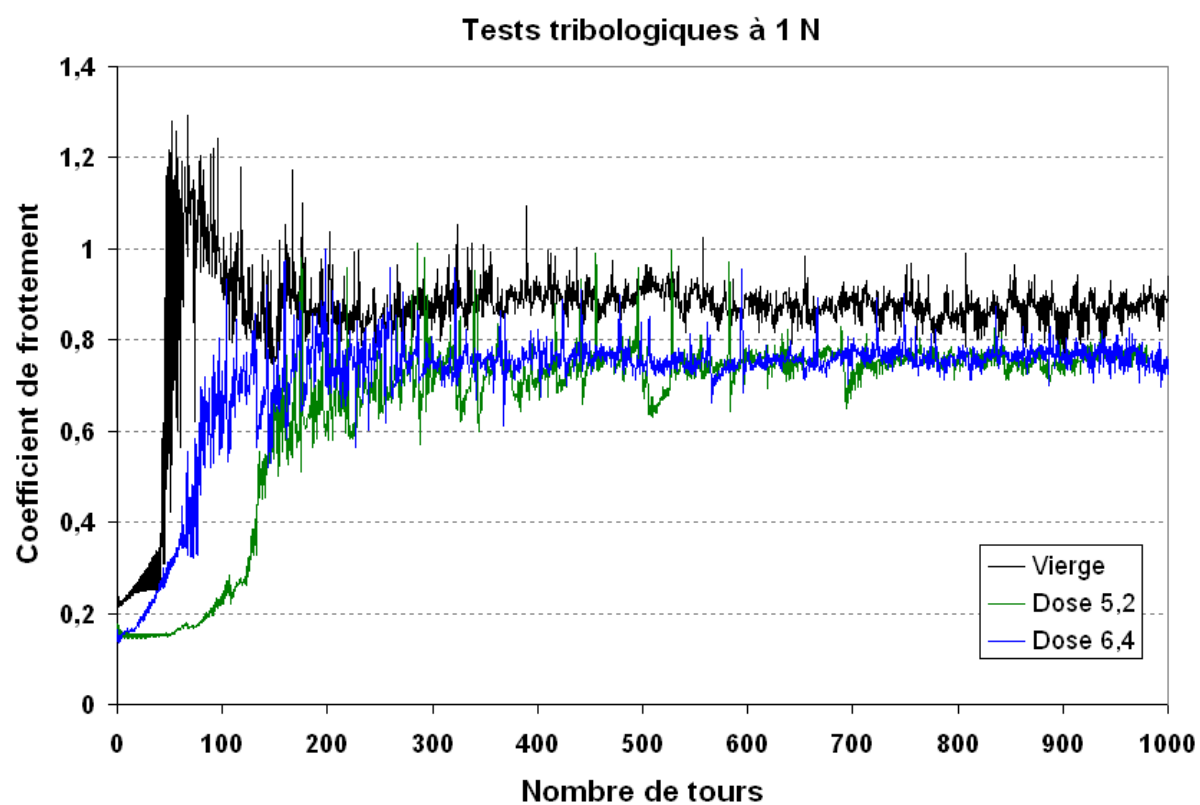




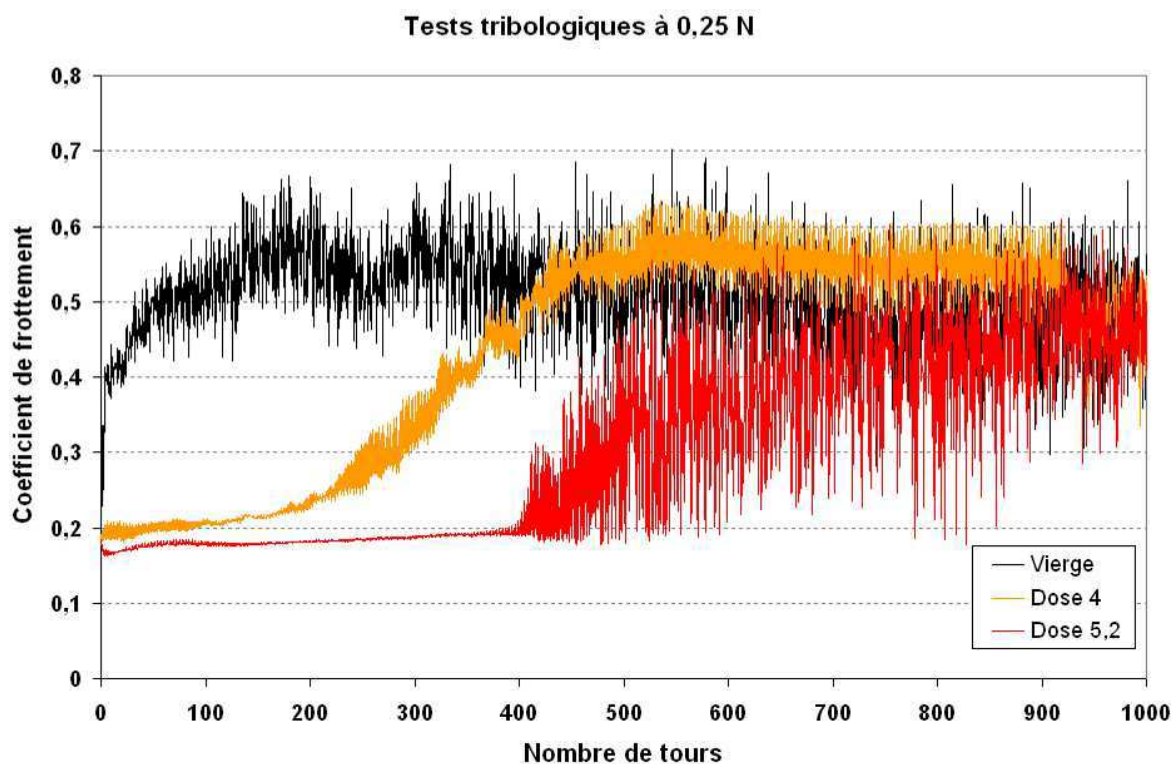
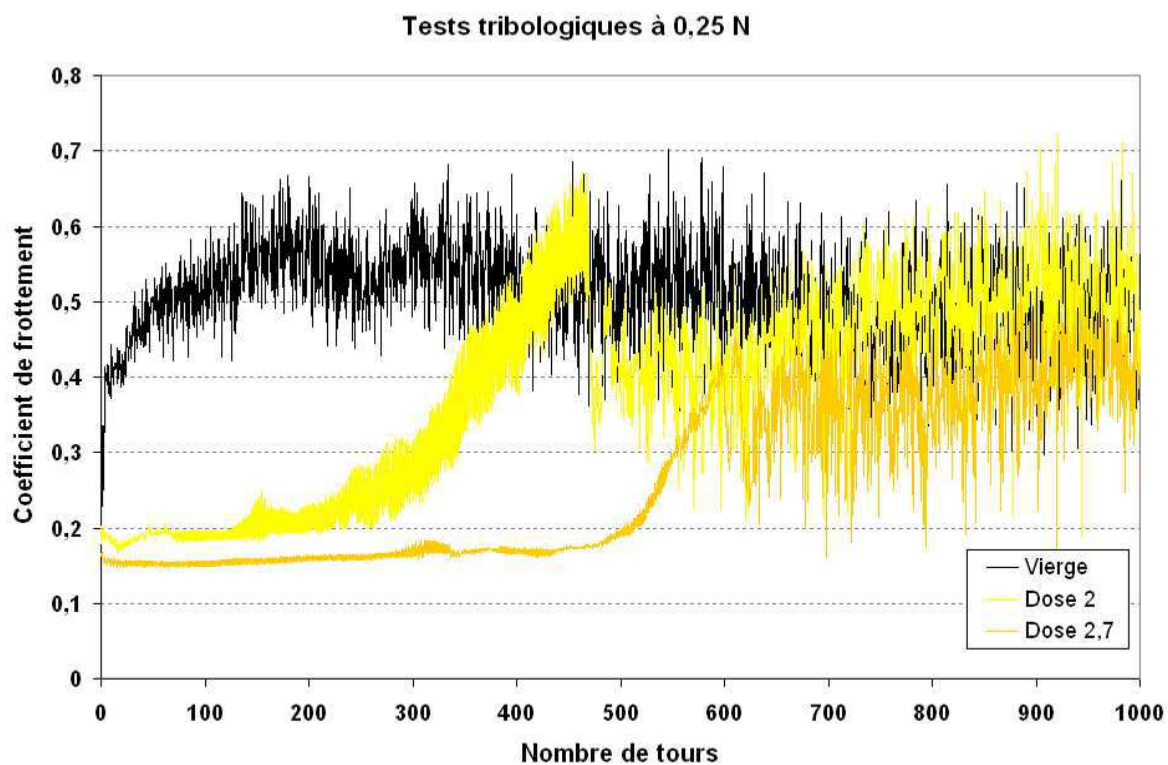


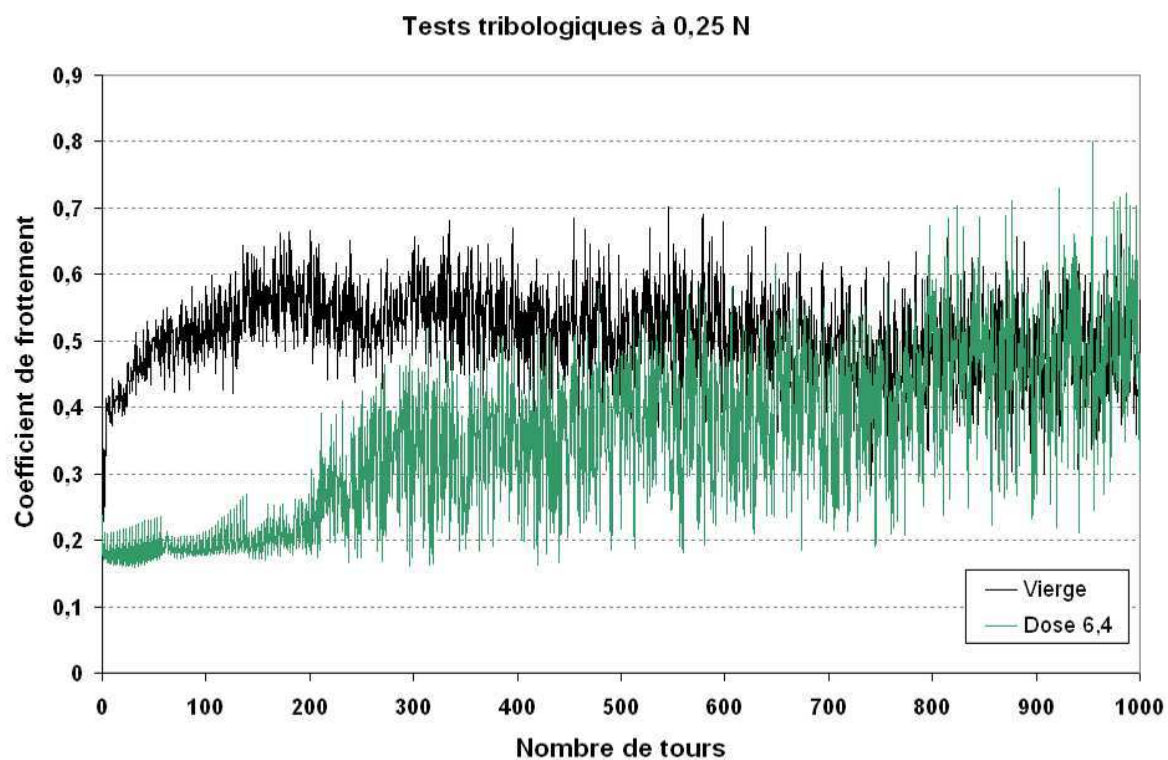
## Tests à 1 N sur le cuivre



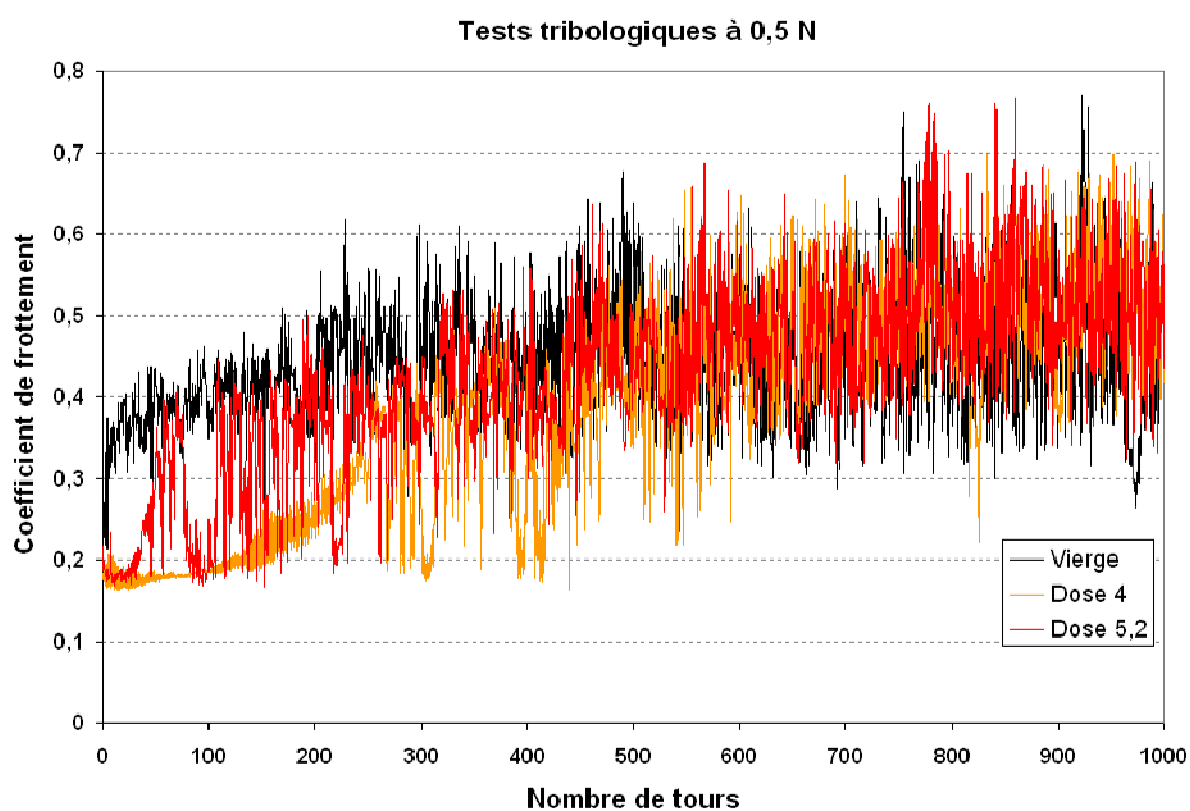
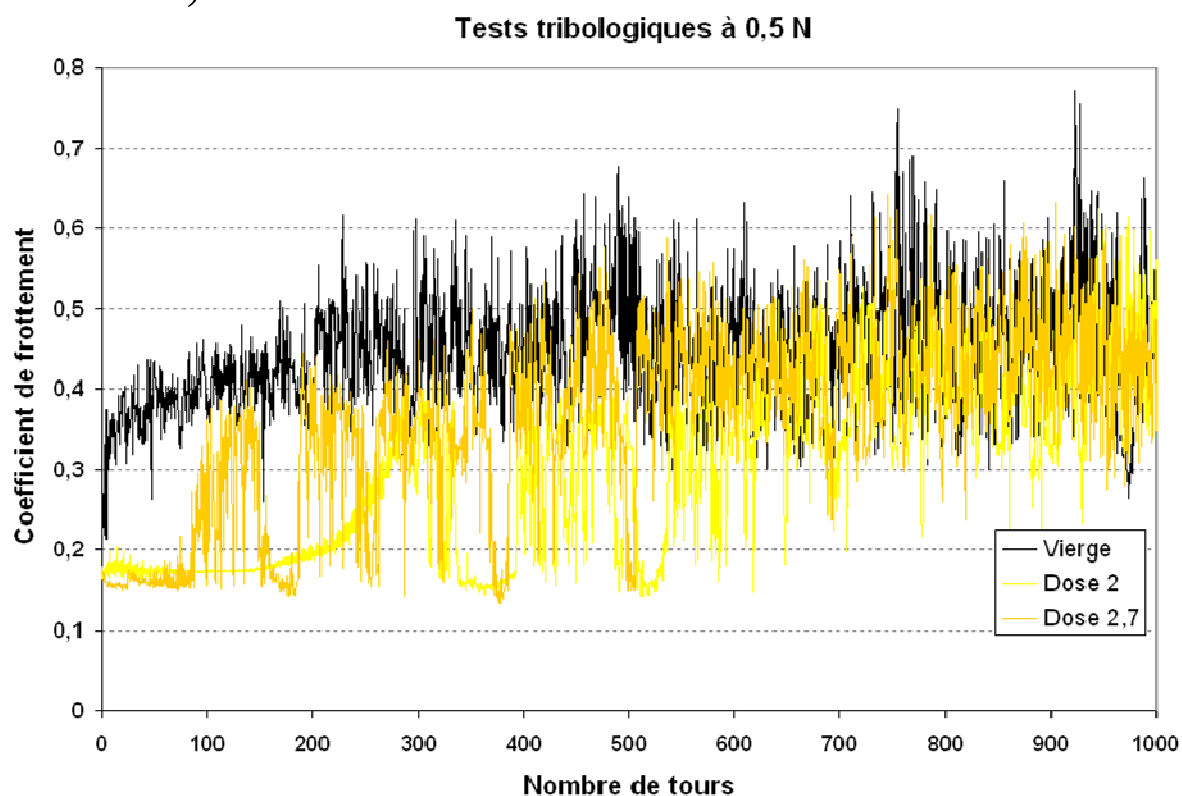


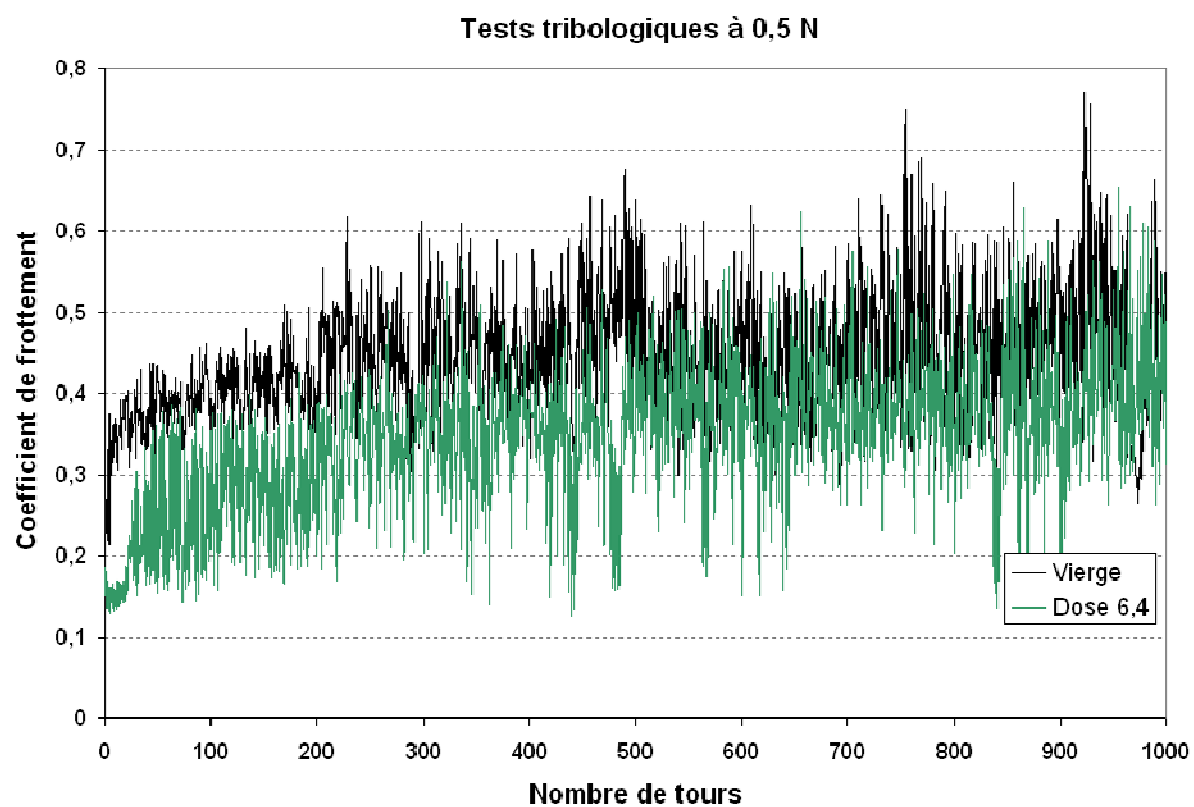
## Tests à 0,25 N sur le laiton



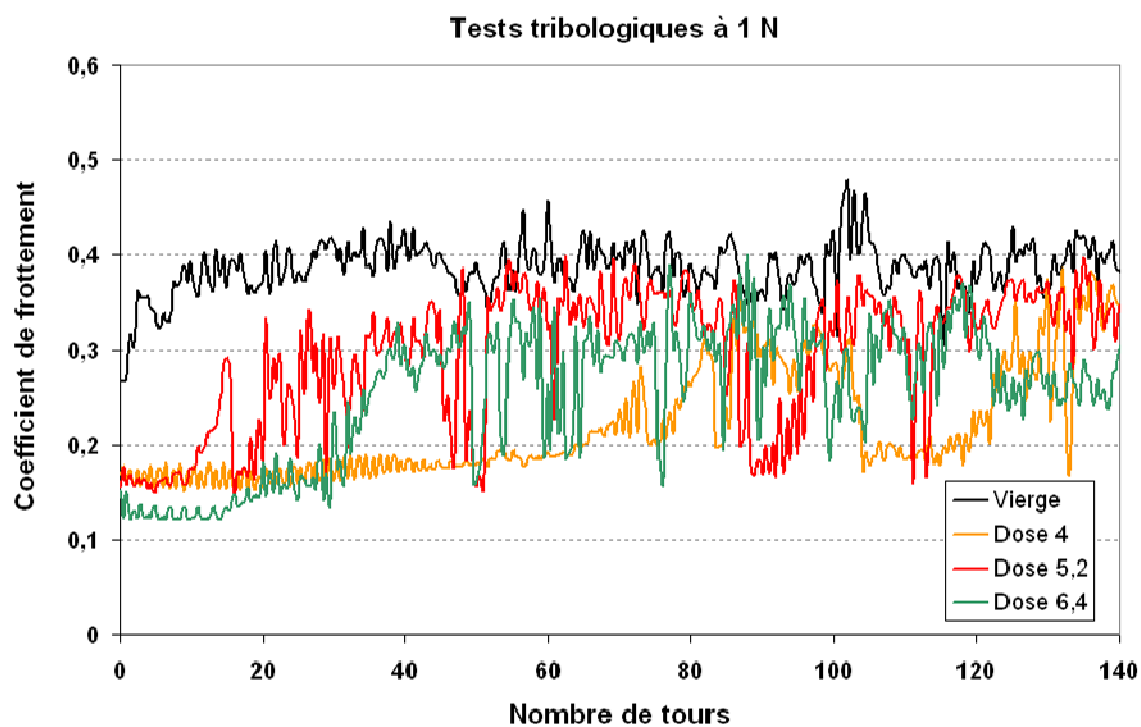
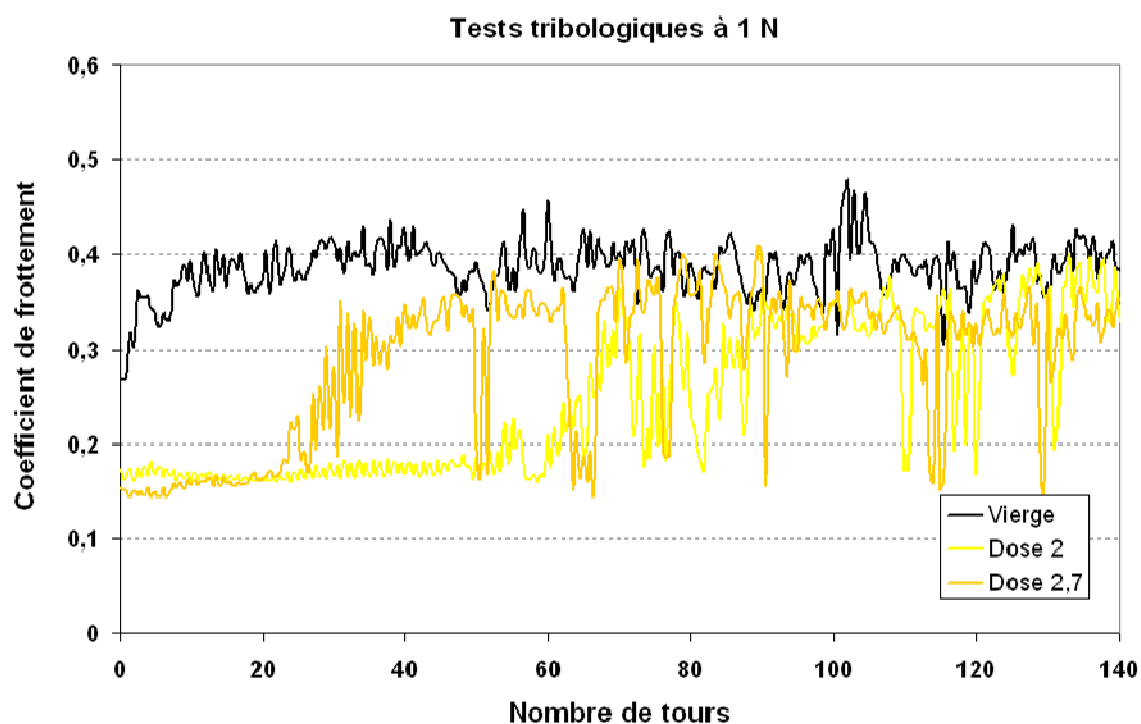


## Tests à 0,5 N sur le laiton





## Tests à 1 N sur le laiton





## Annexe 3

L'Annexe 3 présente un exemple d'application industrielle du traitement "Hardion<sup>+</sup>" au travers d'un poster réalisé à l'occasion d'un symposium. Ce poster est présenté page suivante.

# DES CONNECTEURS ELECTRIQUES PLUS FIABLES, MOINS COUTEUX, ET PRODUITS EN TOTAL RESPECT POUR L'ENVIRONNEMENT GRACE A L'IMPLANTATION IONIQUE

Matthieu CAVELLIER<sup>1,2</sup>, Denis BUSARDO<sup>1</sup>, Thierry GLORANT<sup>2</sup>, Frédéric GUERNALEC<sup>1</sup>

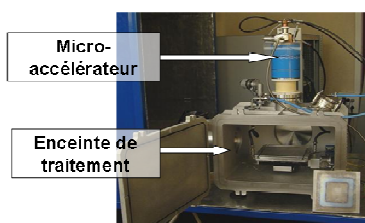
<sup>1</sup>Quertech Ingénierie, France

<sup>2</sup>INSA de Rennes, UMR CNRS 6226 Sciences Chimiques de Rennes/Chimie-Métallurgie, France

## Le procédé Hardion<sup>+</sup>

### Principe du traitement :

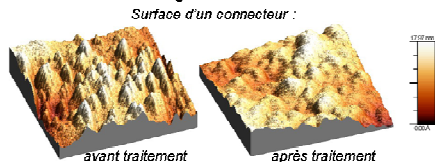
- Equipement simple, flexible et peu coûteux
- Implantation d'ions gazeux multi-chargés, multi-énergies
- Au moyen d'un micro-accelérateur de particules
- Procédé "à froid"
- Faible consommation énergétique
- Pas de rejets atmosphériques



### Propriétés apportées par Hardion<sup>+</sup> :

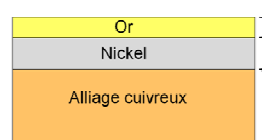
- Augmentation de la dureté superficielle :  

Matériau	Dureté (GPa)
Cuivre	~4
Nickel	~6
Connecteur doré	~7
- Réduction de la porosité des dépôts électrolytiques
- Augmentation de la résistance à la corrosion :  
Exemple : cuivre immergé 24h dans une solution de NaCl 30g/L
- Création d'une barrière de diffusion atomique
- Réduction du coefficient de frottement
- Augmentation de la résistance à l'usure
- Réduction de la rugosité :



## Les connecteurs électriques standards

Représentation schématique de la structure d'un connecteur :



- Dépôt électrolytique d'or de 0,1 à 10 µm, assurant une bonne résistance à la corrosion et un bon contact électrique
- Dépôt électrolytique de nickel de 0,5 à 4 µm, assurant la rigidité nécessaire au comportement mécanique du système, empêchant la diffusion du cuivre dans l'or et offrant une protection supplémentaire contre la corrosion
- Substrat en alliage cuivreux (souvent en laiton)

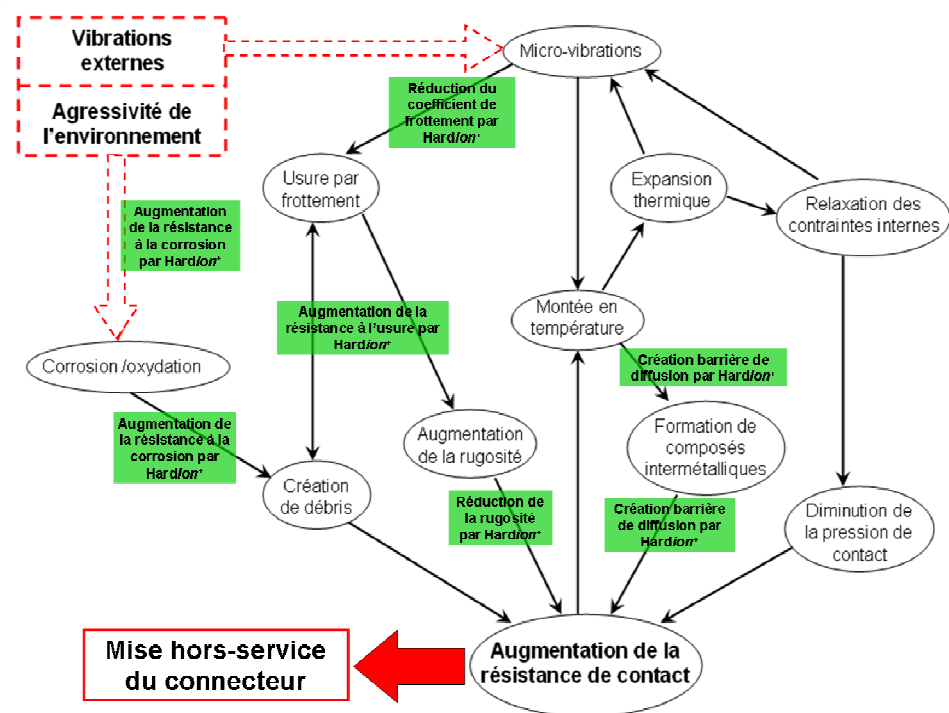
**PROBLEMES :**

- L'épaisseur des dépôts doit être suffisamment importante pour combler la porosité introduite par le processus de fabrication et pour corriger les imperfections du substrat.
- Nécessité de retraiter les eaux usées (contenant acides, cyanure, métaux lourds...) issues du processus de dépôt électrolytique.

**OBJECTIFS :**

- Réduire les coûts matière : réduire la quantité d'or nécessaire
- Réduire les coûts liés au processus de fabrication (retraitement des eaux usées)
- Augmenter la fiabilité des connecteurs
- Réduire l'empreinte écologique lors de la fabrication des connecteurs

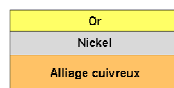
## Le mécanisme de dégradation des connecteurs



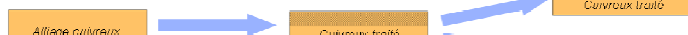
## Les stratégies pour la simplification des connecteurs

En fonction des conditions d'utilisation, différentes stratégies sont envisageables pour simplifier les connecteurs :

### Structure "standard" actuelle



### Traitement Hardion<sup>+</sup> du substrat cuivreux :



### Réduction de l'épaisseur d'or et traitement Hardion<sup>+</sup> :



### Gains réalisés :

- Réduction coûts matière (Or & Nickel)
- Réduction coûts de fabrication (Etape de nickelage supprimée, réduction du volume d'eaux usées à retraiter)
- Réduction coûts matière (Or)



## **Etude des effets de l'implantation ionique d'azote sur les propriétés du magnésium pur, du cuivre pur et des alliages cuivreux**

### **Résumé :**

Le but de ces travaux était d'évaluer les possibilités du procédé miniaturisé d'implantation ionique "Hardion<sup>+</sup>" développé par Quertech Ingénierie, pour le traitement de surface du magnésium pur, du cuivre pur, du laiton et du bronze. Grâce à ce procédé, il a été possible de créer du nitrure de magnésium dans le magnésium pur, ce qui a augmenté la dureté superficielle. Bien que la même méthode ait été utilisée, il a été impossible de créer des nitrures métalliques dans le cuivre ou les alliages cuivreux. Néanmoins, nous avons pu observer une amélioration des propriétés surfaciques : les tests tribologiques "ball-on-disk" ont démontré que le coefficient de frottement et le taux d'usure diminuent grâce à l'implantation d'azote, et différents tests de corrosion effectués sur le cuivre et le laiton ont établi que la résistance à la corrosion en solution saline peut être améliorée. Les tests de nano-indentation ont prouvé que la dureté superficielle du bronze était multipliée par quatre après implantation d'azote. Différentes doses d'implantation d'azote ont été testées sur le cuivre, le laiton, et le bronze, et les résultats ont démontré qu'il existe une dose optimale d'implantation créant les améliorations les plus significatives. Cependant, cette dose optimale peut être différente en fonction des propriétés considérées, et dans certains cas, une faible variation autour de cette dose optimale est suffisante pour perdre ces propriétés particulières. Bien que l'épaisseur de la couche implantée soit inférieure à 500 nm, des effets macroscopiques et longue-portée peuvent être observés, tel que la création d'une barrière de diffusion par implantation d'azote dans le cuivre. Les avantages de cette nouvelle propriété sont déjà utilisés pour le traitement d'électrodes de soudage résistif, et intéressent fortement les industriels de la connectique qui commencent à comprendre toutes les possibilités du procédé "Hardion<sup>+</sup>".

**Mots clés :** *Implantation ionique, Azote, Magnésium, Cuivre, Laiton, Bronze, Tribologie, Nano-indentation, Corrosion*

---

## **Study of nitrogen ion implantation effects on pure magnesium, pure copper and copper alloys properties.**

### **Abstract :**

The aim of this work was to evaluate the possibilities of the miniaturized nitrogen ion implantation process "Hardion<sup>+</sup>" developed by Quertech Ingénierie, for surface treatment of pure magnesium, pure copper, brass and bronze. Thanks to this new process, we were able to create magnesium nitride in pure magnesium, which induced an increase in surface hardness. Even though the same process was used, it was impossible to create any metal nitride into pure copper or copper alloys. Nevertheless, we observed an enhancement of surface properties: ball-on-disk tests highlighted that friction coefficient and wear rate decreased due nitrogen implantation, and different kinds of corrosion tests performed on copper and brass revealed that corrosion resistance in salt solution can be increased. Nanoindentation tests proved that surface hardness of bronze was multiplied by four after nitrogen implantation. Various nitrogen implantation doses were tested on copper, brass and bronze and the results showed that an optimal dose inducing the most significant enhancement can be found. However, this optimal dose can be different according to the property targeted, and in some cases, a small variation around this optimal dose can be sufficient to loose these remarkable properties. Although the implanted layer thickness is below 500 nm, some macroscopic and long-range effects can be observed, such as the creation of a diffusion barrier by nitrogen implantation into copper. The advantages of this new property are already used for treatment of spot welding electrodes, and makes people from connector industry thinking about all the possibilities of "Hardion<sup>+</sup>" process.

**Keywords:** *Ion implantation, Nitrogen, Magnesium, Copper, Brass, Bronze, Tribology, Nanoindentation, Corrosion*